THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Swadesh Paul AHUJA

INGÉNIEUR CHIMISTE, DELHI POLYTECHNIQUE, DELHI
INGÉNIEUR E. N. S. P. M., PARIS

Première thèse

Étude des catalyseurs d'hydrotraitement

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 21 décembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE..... *Président*
G. PANNETIER..... } *Examinateurs*
J. F. LE PAGE ..... }

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0013

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Swadefh Paul AHUJA

INGÉNIEUR CHIMISTE, DELHI POLYTECHNIQUE, DELHI
INGÉNIEUR E. N. S. P. M., PARIS

Première thèse

Étude des catalyseurs d'hydrotraitement

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 21 décembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE..... *Président*
G. PANNETIER..... } *Examinateurs*
J. F. LE PAGE ..... }

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique E. N. S.
CARTAN	T	Mathématiques E. N. S.
LAFFITTE	T	Chimie générale
N...	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique E. N. S.
EPHRUSSI	T	Génétique
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
LUCAS R.		Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique CPEM
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T	Embryologie
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
TRILLAT		Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie générale
J. P. MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématiques
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
BRELOT	T	Analyse supérieure
EICHHORN	T	Botanique
BENARD	T	Chimie appliquée
DUGUE	T	Statistique mathématique
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie comparée
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique M. G. P.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques M. P. C.
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET	T	Chimie systématique
LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T	Chimie générale I
NORMANT	T	Synthèse organique
YVON	T	Théories physiques
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique physique
LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
OLMER	T	Energétique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
VILLE	T	Econométrie
FREYMANN	T	Recherches physiques
ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
M. JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques II E. N. S.
BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique
FRANC		Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN	T	Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
CABANNES	T	Mécanique théorique
CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON	T	Biologie animale
OLIVIER	T	Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
CHATELET	T	Chimie CPEM
MATTLER	T	Physique SPCN
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité
BOUGIS		Biologie végétale marine Villefranche s/mer
RIGAUDY	T	Chimie SPCN
COLLONGUES	T	Chimie appliquée
DUBERT		Biochimie
NOZIERES	T	Physique fondamentale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF	T	Océanographie physique
FRANCOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématiques MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE	T	Electronique E. S. E.
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
BALKANSKI		Physique M. P. C. 1
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT		Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT		Chimie SPCN
BLAQUIERE		Automatique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONINSKY		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD	T	Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE	T	Chimie MPC
BOK		Physique fondamentale
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie cellulaire
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
TAVERNIER		Physique PC
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Electricité
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M. G. P.
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZENBERGER	T	Programmation
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chimie CPEM
AUTHIER		Minéralogie et cristallographie
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale
BERGER	T	Géométrie supérieure
Mlle LIBERMANN	T	Mathématiques
DEDONDER	T	Biologie cellulaire
DUFOUR	T	Electronique I. U. T.
SCHAAL		Chimie CPEM
BAUCHOT		Anatomie comparée
LANCE		BV CPEM
GIRAUD		Botanique E. N. S.
HULIN		Physique PC
VIGIER		Génétique
GUERN		Biologie végétale
SLODZIAN		Physique CPEM
LACOMBE		Logique mathématique
TAVLITZKI		Biologie cellulaire
ARVIEU		Physique CPEM
TAXI		B. A. CPEM
COLLENOT		B. A. CPEM
BASSELIER		Chimie propédeutique
BADOUAL		Electronique I. U. T.

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN

ABSTRACT

The processes of hydrotreatment occupy a very important place in Refining and Petrochemistry and in-spite of their large variety of applications the number of chemical reactions taking place is rather limited e.g., Hydrogenation, Isomerisation, Hydrogenolysis of pure Hydrocarbons containing a hetero-atom like sulphur, nitrogen or oxygen.

It is therefore possible, with the help of a synthetic mixture of a limited number of pure compounds, to undertake first of all a kinetic study of principal hydrorefining transformations and then compare the performances of different types of catalysts utilized for these transformations. These catalysts possess essentially two types of activities, the hydrogenating and the acidity.

The reactions selected are as follows :

- Hydrogenation of cyclohexene and toluene,
- Hydroisomerisation of cyclohexene and cyclohexane,
- Hydrogenolysis of thiophene, pyridine and quinoline.

These reactions have been studied on the most representative catalysts prepared with the help of the following elements.

- molybdenum and tungsten associated with cobalt or nickel as hydrogenating agents or as active agents.

- Alumine, silice-alumine and silice as supports possessing variable acidities.

The first part of this work consists of :

- the description of the catalysts utilized, their method of preparation and their textural characteristics,
- the description of the equipment utilized for the study of the performance of the catalysts and the mode of utilisation of the catalysts,
- the kinetics of the reactions indicated above.

The operating conditions utilized have been choosen with respect to the reactions for which it is desired to study the kinetics in particular but, practically in all cases the operating conditions have been kept as close as possible to the conditions used in the industry. Similarly, the synthetic reaction mixtures have been prepared with respect to the transformation of the compounds for which the kinetics is under study, but in all cases the compounds not taking part in the transformations but representing the family of the chemical compounds present in a petroleum fraction and susceptible to influencing the rate of reaction are always maintained in the reactive mixture. Before injecting the reaction mixture, all the catalysts arepresulfurised to give them their active and more stable form.

As regards the kinetic study, the preliminary experiments indicated that the hydrogenation of cyclohexene and the hydrogenolysis of thiophene should be studied on the cobalt molybdenum based catalysts deposited on silica and that of the kinetics of hydrogenation of toluene and the isomerisation of cyclohexane should be studied on a catalyst having alumina as the support and nickel and tungstene as hydrogenating agents. The results after having been interpreted according to the theory of Langmuir Hinshelwood, have shown that the order of

reaction of hydrogenation of cyclohexene and toluene is one with respect to hydrogen. The reaction systemof hydrogenolysis of thiophene is more complex because it brings about a number of consecutive or parallel reactions but on the whole the order of reaction with respect to sulphur compounds is one. The isomerisation of cyclohexane to methyl cyclopentane also takes place following the order of reaction one with respect to the hydrocarbon, but the rate of conversion diminishes with the augmentation of the partial pressure of hydrogen ; the results obtained can be interpreted by admitting a dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexene followed by the isomerisation of cyclohexene to methylcyclopentene which is ultimately hydrogenated to give methyl cyclopentane or dehydrogenated to give benzene.

These diversified kinetic studies have also indicated that for the operating conditions utilized, the catalysts are practically saturated and the paraffines, cycloparaffines, hydrogen and aromatic hydrocarbons are adsorbed to such a small extent that they need not be accounted for in the rate equation while the olefines are sensibly adsorbed. But most of the inhibiting effect is due to the de-activation provoked by the nitrogen compounds and above all by the sulphur compounds especially the hydrogen sulfide present in the reaction mixture. A study was therefore made especially to understand the inhibiting effect of the hydrogenating function by the hydrogen sulfide and the inhibiting effect of the basic nitrogen compounds on acid functions of the catalysts, and the results thus obtained have been utilized for the industrial applications.

The second part of this work deals in essentially the comparative performance of the different families of the catalyst of hydrotreatment. Four families of the catalysts based on one of the following four couples of metals have been stutied : cobalt-molybdenum, cobalt-tungstene, nickel-molybdenum, nickel-tungtene. The three different supports used are the alumine, the silice and the silice-alumine. These supports have been choosen in such a way that

the catalysts have approximately the same textural properties . The divers catalysts prepared following strictly the same method of preparation differed frome one another as follows :

- by the nature of the support,
- by the couple of the metal deposited,
- by the proportion of the two metals.

Their performance has been studied with respect to reactions for which the kinetics have been presented in the first part.

The results obtained have indicated that whatever may be the couple of the metals utilized, in all the cases the optimum activity is situated for the atomic ratio : $\frac{\text{metal of group VIII}}{\text{metal of group VI A}} = 0,33$ and that also whatever may be the transformation envisaged i.e. hydrogenation, hydrodesulfuration, hydrodenitrogenation (except for isomerisation).

For a given couple of metals and for a fixed ratio of the metals the support exercises quite an important influence. A catalyst for which the support is alumine hydrogenates aromatics three times faster than when the support is silice-alumine and twelve times faster when the support of the catalyst is silice. The effect of support is however less remarkable in case of hydrodesulfurisation activity.

Similarly for a given support the couple of the metal utilized has got a great influence on different catalytic activities If for a proportion of $\frac{\text{metal in group VIII}}{\text{metal of the group VI A}} = O,33$ the different couples have approximately the same desulfurisation activity, the nickel-tungstene is three times more hydrogenating than the nickel-molybdenum, four times more than the cobalt-molybdenum and six times more than the cobalt-tungstene.

On the other hand, the hydrogenating nature of the metals have little influence on the isomerisation activity. This is due to the fact that the limitative step is the isomerisation of the olefines which brings into play only the acidity of the support. The nature of the support intervenes alone when the starting material is cyclohexane. This explains that the silice supported catalysts do not isomerise and those supported on silice-amunine isomerise better than the catalyst supported on alumine.

Two annexes have also been presente at the end of this work. The first contains the analytical methods used for this research and the 2 nd furnishes the thermodynamic data, related to the transformations of the different constituents of the reaction mixtures, under the operating conditions utilised.

La présente recherche a été poursuivie dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE et a bénéficié de l'assistance de PROCATALYSE.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P. LAFFITTE qui a bien voulu accepter la direction et la responsabilité de mes travaux.

Je prie Monsieur le Professeur G. PANNETIER d'accepter mes remerciements pour l'intérêt qu'il aporté à ce travail et pour les conseils qu'il m'a donnés.

Je présente à Monsieur R. NAVARRE, Président Directeur Général de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE mes sentiments de profonde reconnaissance pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier le Major Général SARDA NAND SINGH, Managing Director INDIAN OIL CORPORATION qui a bien voulu m'accorder la permission d'entreprendre ce travail en France.

Grâce aux conseils éclairés de Monsieur J.F. LE PAGE, à la patience et à l'indulgence qu'il a toujours montrées à mon égard, m'aidant à surmonter ainsi mes difficultés d'expression, j'ai pu entreprendre et poursuivre avec efficacité cette thèse et je tiens à l'en remercier tout particulièrement.

Je remercie Monsieur M. DERRIEN de m'avoir initié à ce travail , me faisant bénéficier tout au long de mes recherches de son expérience et de sa coopération active.

D'autre part, sans l'aide précieuse de Madame NECHTSCHEIN, de Mademoiselle NESSLER ainsi que de Madame CHENEBAUX, mon travail n'aurait pu être mené à bien.

Merci enfin à tous les ingénieurs, techniciens et secrétaires dont les services et la sympathie m'ont été extrêmement précieux.

Je tiens à remercier également les familles françaises dont l'accueil m'a particulièrement touché, rendant ainsi mon séjour en France très agréable.

A ma Mère,

Madame LEELAWATI AHUJA

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
Préparation des Catalyseurs	8
CHAPITRE II	
Technique d'Expérimentation	16
CHAPITRE III	
Etude Cinétique - Généralités	26
CHAPITRE IV	
Etude Cinétique : Hydrogénation du Cyclohexène et Hydrogénolyse du Thiophène	35
CHAPITRE V	
Etude Cinétique : Hydrogénation du Toluène et Hydroisomérisation du Cyclohexane	61
CHAPITRE VI	
Hydrogénolyse des Composés Azotés	85
CHAPITRE VII	
Comparaison des Activités et Sélectivités des Divers Catalyseurs	91
CHAPITRE VIII	
Discussion des Résultats	105
BIBLIOGRAPHIE	122
ANNEXES	126

INTRODUCTION

Bien que le traitement par l'hydrogène de matières hydrocarbonées telles que : charbons bitumineux, huiles de schiste, produits de distillation de la houille, ait industriellement vu le jour depuis plus d'un demi siècle, il a fallu cependant attendre la fin de la dernière guerre mondiale pour voir ce type de traitement apparaître dans le domaine du raffinage pétrolier. Cette apparition tardive est due au fait que l'hydrogène nécessaire n'était pas disponible, ou disponible à prix trop élevé, et au fait qu'avec les pétroles bruts, produits à cette époque, les raffineurs pouvaient atteindre les spécifications alors requises par les utilisateurs.

Après la dernière guerre mondiale, la naissance du reforming, source d'hydrogène à bas prix, conjuguée à l'utilisation de bruts à teneur en soufre de plus en plus élevée, et aux exigences de plus en plus sévères de la part des utilisateurs, devait changer complètement le point de vue des raffineurs en matière d'hydrotraitement.

Le premier type d'hydrotraitement réalisé fut l'hydrodésulfuration des essences lourdes, charges de reforming catalytique. L'avantage de procéder à la protection du catalyseur au platine de l'unité de reforming, joint à celui de l'élimination de l'essence d'une impureté aussi pourchassée que le soufre, conduisit à la quasi-généralisation de l'unité combinée : l'hydrodésulfuration-reforming catalytique. Mais si le reforming catalytique a tiré profit de l'hydrodésulfuration, il a bien rendu à cette dernière le service ainsi apporté. En effet, bénéficiant de l'hydrogène, sous-produit bon marché de la production d'essence à haut indice d'octane, l'hydrotraitement a pu s'étendre, dans des conditions économiques favorables, à la valorisation de distillats plus lourds dans le double but d'en abaisser la teneur en soufre et d'en améliorer d'autres

qualités : stabilité, couleur, odeur, indice de cétane, point de fumée, point de congélation, indice de viscosité, etc ; ces améliorations étaient réclamées par les consommateurs et les services publics, alors que les raffineurs se voyaient parallèlement dans l'obligation de traiter les pétroles bruts qui ne pouvaient être valorisés sans l'implantation dans les chaînes de raffinage d'une ou plusieurs unités d'hydrotraitement dont il est bon de rappeler le but et l'intérêt.

Pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs au platine utilisés dans le reforming des essences lourdes, il importe de purifier la charge à traiter de tous ses composés sulfurés, azotés, oxygénés ainsi que de tous ses composés métalliques ou métalloïdiques (As, Pt, Pb, etc...). De plus en plus, cette purification se réalise par hydrogénolyse de tous les composés précités.

En ce qui concerne les carburéacteurs et les pétroles lampants, il est souvent nécessaire d'abaisser, par hydrotraitement catalytique, la teneur en soufre des coupes considérées, ainsi que de diminuer la teneur en hydrocarbures aromatiques ; cette diminution de la teneur en aromatiques entraîne parallèlement, soit une amélioration du point de fumée pour le pétrole lampant, soit une amélioration de l'indice de luminométrie et du pouvoir calorifique par unité de volume pour les carburéacteurs.

Pour les gas-oils et les fuel-oils ayant une teneur en soufre et en métaux prohibitive, et dont la combustion entraîne la production de produits susceptibles de polluer l'atmosphère ou de créer une corrosion trop importante des appareils d'utilisation, il est également nécessaire de réaliser un hydrotraitement (hydrodésulfuration et hydrodémétallisation). Cette opération commence même à être appliquée aux pétroles bruts ou aux résidus, fractions ultimes des pétroles bruts après séparation des distillats.

Ces mêmes gas-oils et ces mêmes fuel-oils ne sont pas toujours utilisés comme sources d'énergie ; ils sont parfois destinés à subir des transformations plus profondes conduisant à des produits de plus haute valeur commerciale. Les fuel-oils peuvent être craqués catalytiquement, mais avant cette opération, on tend de plus en plus à leur faire subir un prétraitement à l'hydrogène, destiné à réduire la teneur en soufre et surtout à réduire la teneur en métaux, nickel et vanadium, poisons des catalyseurs de craquage catalytique. Parfois, ces gas-oils et ces fuel-oils ont enfin un point de cristallisation, trop élevé pour répondre aux spécifications requises ; dans ces conditions, on leur fait subir un traitement d'hydro-isomérisation.

Parallèlement à l'usage du craquage catalytique, on a également cherché à valoriser les coupes lourdes pétrolières par d'autres moyens en les transformant soit en essence, comme aux Etats-Unis où les besoins en essence se font actuellement sentir, soit en gas-oils, à haut indice de cétane et bas point de congélation, comme c'est le cas en Europe et principalement en Europe de l'Est : ces nécessités ont donné naissance aux procédés d'hydrocraquage des charges lourdes.

Dans le domaine des huiles lubrifiantes, les traitements classiques à la terre et à l'acide sulfurique sont progressivement remplacés par un traitement à l'hydrogène (hydrofinissage) provoquant une décoloration et une stabilisation plus poussée de ces produits, tout en conduisant à des rendements nettement plus élevés. Actuellement, on assiste même à une augmentation de la sévérité de ce type de traitement d'extraction des aromatiques aux solvants, et d'obtenir des indices de viscosité de même valeur que celui des huiles multigrades.

Dans le cadre du raffinage pétrochimique, il importe également d'éliminer des coupes C_2, C_3, C_4, ainsi que la coupe essence, les composés

instables , acétyléniques ou diéniques, qui s'y trouvent. Cette opération se fait actuellement par hydrogénation sélective de ces composés hautement insaturés, générateurs de gommes. Ce type d'opération commence d'ailleurs à se réaliser en raffinage pétrolier, sur les essences de cokage ou de craquage thermique.

En ce qui concerne les produits aromatiques (benzène, toluène, xylène) qui sont des matériaux de base de la pétrochimie moderne, les spécifications de pureté requises par les utilisateurs deviennent de plus en plus sévères. Ces spécifications sont généralement atteintes lorsqu'il s'agit de produits issus du reformage catalytique ; par contre, lorsque les hydrocarbures aromatiques sont extraits de la houille ou proviennent de pyrolyse d'essence, ils contiennent une teneur bien trop élevée en composés sulfurés qu'il importe d'éliminer par un hydrotraitement sélectif transformant les composés sulfurés en H_2S sans que la teneur en hydrocarbures aromatiques de la charge à traiter ait sensiblement diminué.

Toutes les applications industrielles, dont on vient de souligner le but et l'intérêt, et qui sont regroupées sous le vocable général d'hydrotraitement, mettent en jeu une série de transformations chimiques que l'on peut énumérer comme suit :

- hydrogénation d'oléfines ou d'aromatiques,
- hydrodésulfuration,
- hydrodéazotation,
- hydrocraquage ou réduction des composés oxygénés,
- hydrocraquage de composés hydrocarbonés,
- hydrodémétallisation (ou hydrocraquage des composés métalliques contenus dans les charges),
- hydroisomérisation des composés hydrocarbonés.

Toutes ces réactions mettent en jeu des catalyseurs comportant simultanément un ou plusieurs métaux de groupe VIII de la classification périodique et en particulier le Co, le Ni et le Fe et un ou plusieurs métaux du groupe VI A en particulier le Mo et le W. Les métaux précités sont généralement déposées sous forme d'oxydes sur un support, le plus utilisé étant l'alumine. En présence d'H_2S les oxydes des métaux précités donnent naissance à des sulfures ou plus exactement à des sous-sulfures qui sont connus pour être effectivement les agents catalytiques de la gamme des réactions précédemment mentionnées.

De nombreux travaux ont fait l'objet de publications dans ce domaine et nous nous limiterons à ne rappeler que les publications de synthèse. Une première synthèse intéressante des travaux de l'hydrotraitement date de 1956 [1]; présentées par H. KAY : elle analyse uniquement l'hydrodésulfuration de distillats en phase vapeur, qui à cette époque était quasiment le seul traitement à l'hydrogène qui préoccupat les raffineurs.

En 1960, parut une seconde synthèse bibliographique[2] sur le sujet, publiée par James T. BRADBURG, N.M. KEELY et Robert F. VANCE, ce travail traite plus spécialement de l'aspect fondamental de l'hydrotraitement. M. HENAU par contre, examine l'aspect pratique et industriel des divers types d'hydrotraitement [3], avec leurs légères différences et leurs nombreux aspects communs : hydrodésulfuration, hydrofinissage, et hydrotraitement des huiles lubrifiantes, hydrogénations sélectives, hydrocraquage.

Dans le domaine des catalyseurs, le travail de synthèse des publications antérieures, réalisé par O. WEISSER mérite d'être souligné [4] car il précise non seulement que les catalyseurs classiques d'hydrotraitement

travaillent sous forme de sulfures inférieurs, mais encore que la pression partielle d'hydrogène sulfuré appliquée sur ces catalyseurs a une grande importance sur leur comportement catalytique (activité et sélectivité) de même que leur mode de préparation.

En fait, des travaux innombrables ont été effectués et publiés sur l'une ou l'autre de ces réactions d'hydrotraitement mais généralement en présence d'un seul catalyseur où les métaux du groupe VIII ou/ et du groupe VI A interviennent en proportion bien définie.

Rares, par contre, sont les travaux où l'on a cherché à établir un parallélisme entre toutes ces réactions d'hydrotraitement sur un catalyseur donné. Plus rares encore, sont les travaux où l'on a cherché à étudier systématiquement toute la gamme des réactions d'hydrotraitement mentionnées en présence de divers catalyseurs differentsles uns des autres par la nature et la composition des oxydes actifs ou par la nature du support. C'est ainsi, pour ne citer que quelques exemples que : Harold BEUTHER, R.A. FLINN et J.B. McKINLEY étudient l'hydrodésulfuration sur oxyde de molybdène[5], M.B. BREWER et T.H. CHEAVENS sur oxyde de nickel-oxyde de molybdène[6], Robert M.COLE et D.D. DAVIDSON sur sulfures de nickel et de Tungstène[7]. J.DELMAN et J.C. VLUNGTER ont travaillé sur l'hydrogénolyse de la quinoléine avec comme catalyseur Co-Mo-Al_2O_s[8] R.M. CASAGRANDE et Coll. comparent certes l'hydrodésulfuration et l'hydrogénation des oléfines[9] mais sur un seul catalyseur à base de nickel tungstène, alors que R.D. OBOLENTSEV et Coll. utilisent diverses formules catalytiques mais dans une seule réaction l'hydrodésulfuration[10]. Il suffit d'ailleurs de se référer aux publications de HILTON A. SMITH et de Joseph B. McKINLEY dans Catalysis[11] pour voir les difficultés rencontrées pour coordonner les données éparses de la littérature en vue d'édifier une comparaison des performances des divers types de catalyseurs dans les différentes réactions d'hydrotraitement.

Compte tenu de ces difficultés et de ces lacunes, cette étude générale a donc été entreprise en vue de commencer d'établir systématiquement les ressemblances et différences qui existent entre les diverses réactions d'hydrotraitement précédemment énumérées et ceci, sur les quatre grandes séries de catalyseurs Co-Mo, Ni-Mo, Co-W, Ni-W obtenues lorsqu'on fait varier le rapport des teneurs en oxydes actifs, à teneur totale constante.

Dans un premier temps, nous nous limiterons à n'étudier que cinq des nombreuses réactions d'hydrotraitement, et ceci sur des corps simples pour faciliter l'interprétation des résultats :

. hydrogénation d'une oléfine, le cyclohexène,
. hydrogénation d'un hydrocarbure aromatique, le toluène,
. hydroisomérisation d'une paraffine, le cyclohexane,
. hydrogénolyse d'un composé sulfuré, le thiophène,
. hydrogénolyse d'un composé azoté, la quinoléine.

La première partie de ce travail est une étude cinétique de ces réactions ; cette étude a fourni les résultats permettant de compléter les données cinétiques déjà existantes et de dégager la signification d'une comparaison des divers catalyseurs dans des conditions opératoires où ils sont utilisés industriellement.

La deuxième partie de ce travail a trait à la comparaison des catalyseurs, dans les conditions d'utilisation industrielle ; les performances des catalyseurs des 4 séries Co-Mo, Ni-Mo, Co-W, Ni-W, ont été comparées et ceci sur 3 supports : alumine, silice et silice-alumine.

CHAPITRE I

PREPARATION DES CATALYSEURS

Le but de ce travail étant d'étudier systématiquement les catalyseurs d'hydrotraitement, nous avons choisi de préparer et de tester quatre grandes séries de catalyseurs généralement utilisés dans l'industrie pour les diverses réactions précédemment définies. Les quatre séries font intervenir les couples de métaux suivants : Co-Mo, Ni-Mo, Co-W et Ni-W. Ces 4 couples d'agents actifs sont dispersés sur trois types de support industriel à savoir : alumine, silice et silice alumine.

- Une alumine (E2084) ex-boehmite, à majorité de type cubique et à très faible teneur en métaux alcalins et alcalino-terreux.

- Une silice (E4216) amorphe de très haute porosité et contenant 0,6% de $Na_2 O$.

- Une silice alumine, (E1831) support classique des catalyseurs de cracking catalytique en lit mobile.

Les caractéristiques de ces supports sont indiquées dans le tableau No : 1. D'autre part les catalyseurs doivent être préparés de façon aussi systématique que possible pour que les résultats soient représentatifs et reproduc-

tibles. En conséquence, on a choisi comme méthode d'introduction des éléments actifs, l'imprégnation sans excès de solution des sels métalliques. Cette méthode est sélectionnée, parce qu'elle offre les meilleures garanties de reproductibilité, elle est la plus simple, la plus rapide, et elle permet un étalement microscopique assez homogène des éléments actifs, en évitant au maximum, les phénomènes de chromatographie sélective entre l'extérieur et le coeur des grains du support.

I-A TECHNIQUE PREPARATOIRE -

Pour garder l'homogénéité de chaque famille de catalyseurs, nous avons séché et calciné 5 kg de chaque support à la fois dans un four Meker à circulation d'air chaud, présenté dans la fig. 1. Pour tous ces catalyseurs on a utilisé 0,112 atomes-grammes des métaux imprégnés sur 100 g. de support. Pour chaque catalyseur le rapport des métaux est changé. Les rapports indiqués dans les tableaux correspondent aux rapports atomiques des métaux déposés.

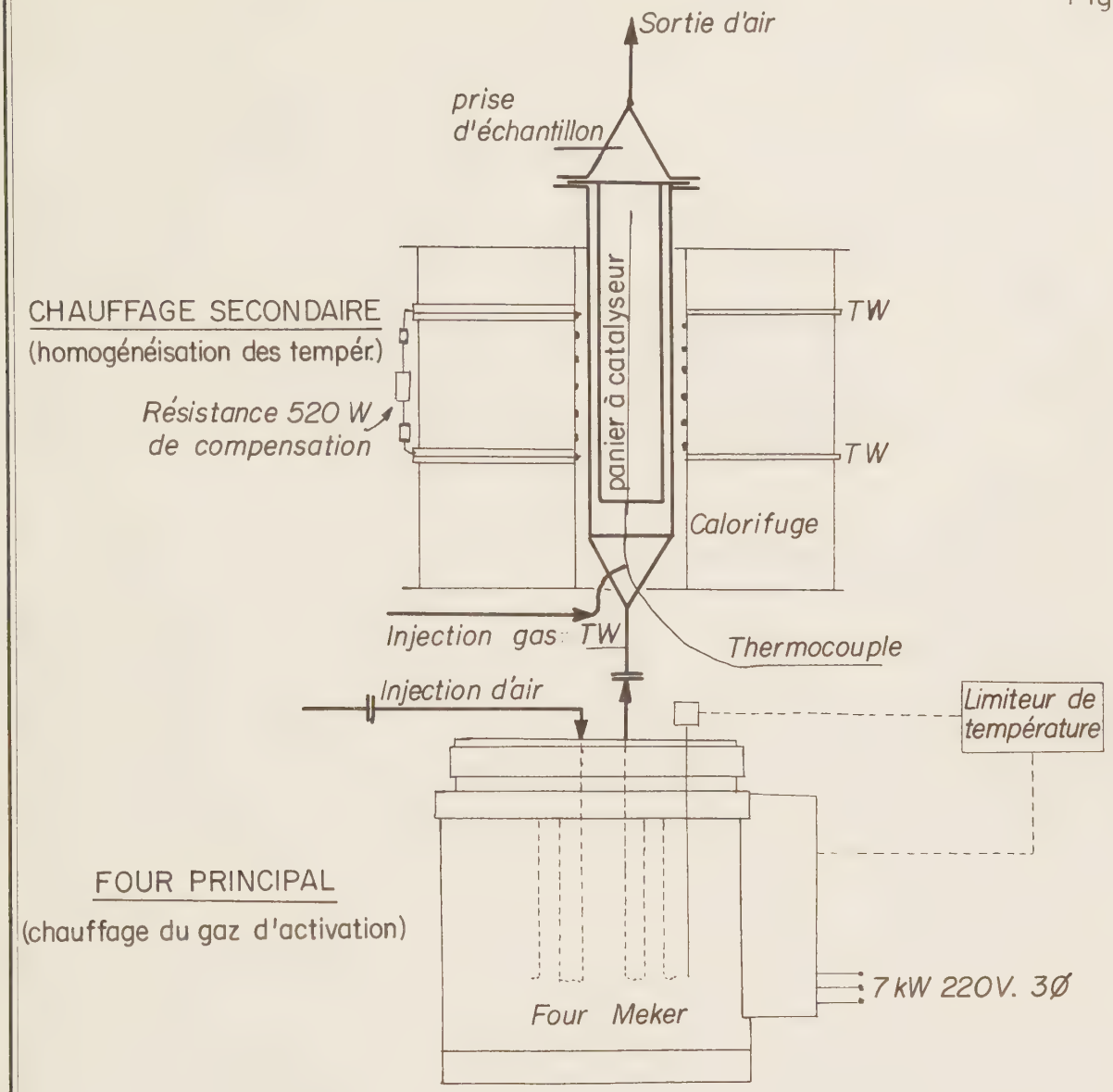
- IMPREGNATION :

Le support ainsi séché et calciné est soumis au test de rétention en eau (ou en solution aqueuse) : qui est une mesure de la quantité de liquide susceptible d'être absorbé par le support. Les sels métalliques : les nitrates de cobalt ou nickel, le molybdate ou le métatungstate d'ammonium sont dissous dans l'eau jusqu'à l'obtention d'un volume identique à celui précédemment retenu par le support; la solution est versée sur le support et tout est agité jusqu'à ce que la solution soit complètement absorbée par le support.

- SECHAGE :

Le séchage du catalyseur se fait en étuve sous un vide de 150 mm de mercure. La température de l'étuve est portée à 150 °C à raison de 40 °C heure et maintenue à 150 °C pendant 10 heures. On réalise cette élévation assez lente de la température pour éviter l'éclatement du support et on contrôle soigneusement les conditions de séchage pour essayer d'obtenir, d'un catalyseur à l'autre, les mêmes conditions de cristallisation des sels à l'intérieur des pores du support.

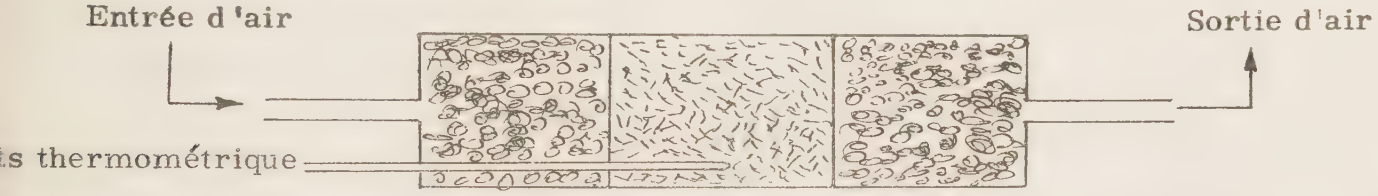
Fig. 1.



FOUR D'ACTIVATION

- ACTIVATION :

Cette opération est réalisée dans un four à tube de 5 kW de puissance avec circulation d'air. Le catalyseur, préalablement séché est placé dans le réacteur entre deux lits de billes d'alumine, comme le montre le schéma.



Le catalyseur est chauffé sous un courant d'air de 100 l/h et la montée de température est toujours réalisée d'après le programme suivant : il faut 2 heures pour atteindre la température finale de 550 °C qui est maintenue pendant 3 heures. Ces conditions sont choisies pour réaliser la décomposition des sels et l'interaction des oxydes actifs tout en évitant les points chauds qui entraîneraient une combinaison prohibitive du support avec certains oxydes et des modifications trop importantes de la répartition poreuse et de la surface.

- REDUCTION ET SULFURATION :

Ces deux opérations sont réalisées dans le réacteur lui-même et seront ultérieurement décrites dans le chapitre relatif à la mise en oeuvre des catalyseurs.

I - B MESURES PHYSIQUES ET MECANIQUES

Après activation nous avons déterminé les principales propriétés texturales des supports et des catalyseurs. Les caractéristiques des trois support sont présentées dans le tableau N° 1 et les caractéristiques d'un certain nombre de catalyseurs sont indiquées dans le tableau N° 2. Quelques courbes de répartition poreuse sont également présentées dans la fig. 2. Les appareillages de mesure sont décrits dans l'annexe I.

TABLEAU N°1

Caractéristiques des supports

N°	Désignation	Alumine E-2084	Silice E-4216	Silice alumine E-1831	Méthode
1	Granulométrie extrudés	2mm	2mm	2mm	
2	Résistance à l'attrition tube	96, 6			Tube tournant
3	Ecrasement (Shell) kg/cm^2			7, 9	
4	Ecrasement grain par grain	10, 6(15, 5)			Dynamométrique
5	Densité de grain	1, 092	0, 68	0, 58	au mercure
	de remplissage	0, 62	0, 34	0, 89	
6	Vol. microporeux(0-0, 1) $cm^3/100$ g.	39, 2	35, 1	37, 1	sorptomètre Engelhard
7	Vol. macroporeux $cm^3/100$ g. (0, 1-8)	19, 5	26, 0	23, 9	porosimètre à mercure
8	Porosité à l'eau $cm^3/100g$	32, 5	97	55	
9	Surface spécifique m^2/g	298	200	495	sorptomètre
10	Analyse chimique Al_2O_3	99		13, 3 %	
	SiO_2		99	86, 5 %	
	Na_2O	300mg/kg	0, 59%	0, 008%	
	Fe_2O_3	200 " "		0, 0025%	

COMPARAISON DE LA REPARTITION POREUSE DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS FINIS.

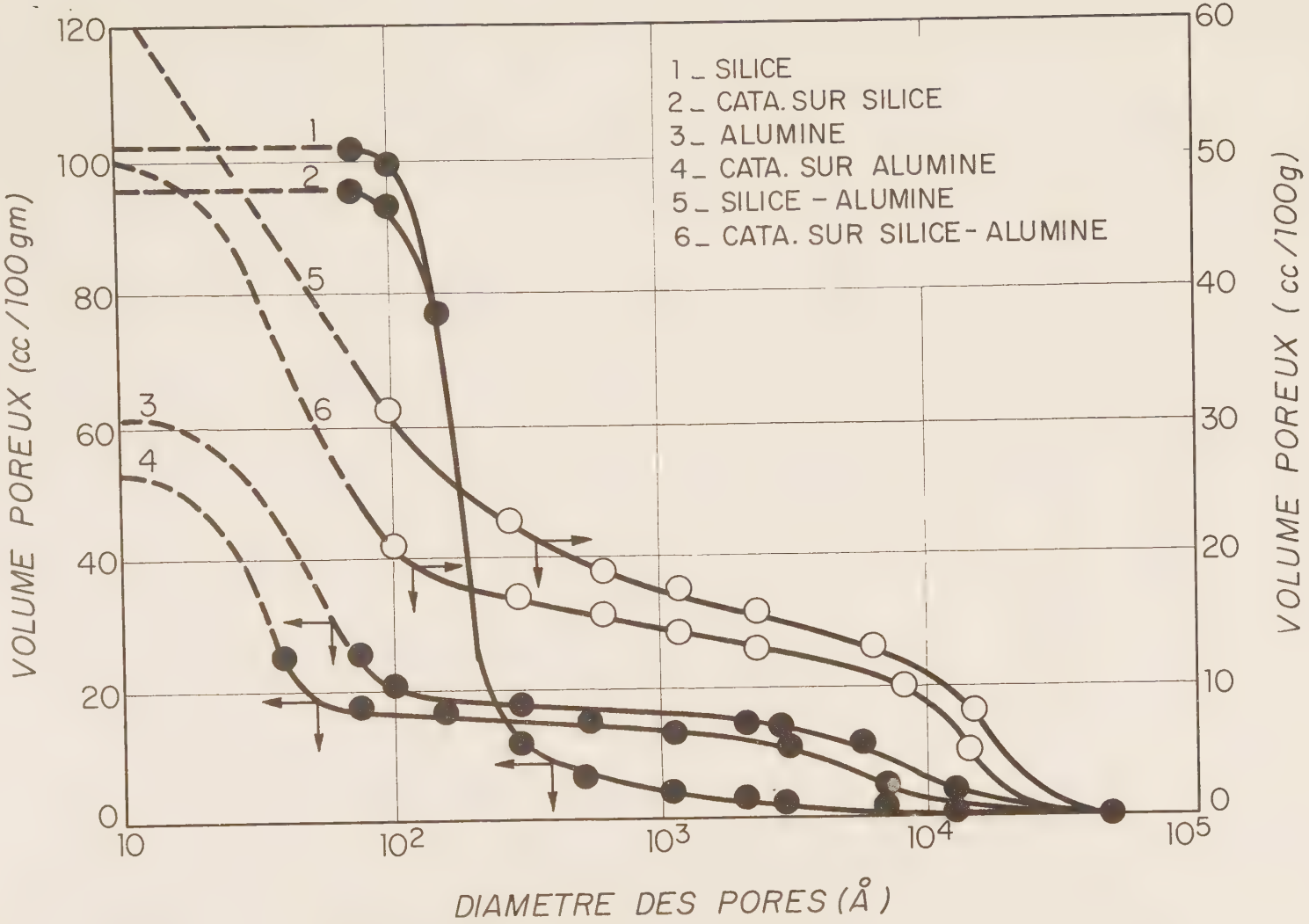


Fig. 2.

TABLEAU - 2

Caractéristiques des catalyseurs

N°	Désignation	Métaux	Rapport atomique des métaux	Surface spécifique	Densité structurale	Densité de grain	Volume poreux total
	Support alumine						
1	HC-345	Co-Mo	20 : 80	198	3,44	1,27	49,7
2	HC-347	Co-Mo	50 : 50	165	3,68	1,25	52,8
3	HC-362	Ni-W	20 : 80	197	3,63	1,35	47,6
4	HC-361	Ni-W	40 : 60	196	3,56	1,32	47,7
5	HC-373	Co-W	20 : 80	164	3,64	1,34	47,2
6	HC-372	Co-W	40 : 60	163	3,45	1,31	47,3
7	HC-388	Ni-Mo	20 : 80	-	3,37	1,25	50,3
8	HC-387	Ni-Mo	40 : 60	160	3,37	1,21	53,0
	Support silice						
9	HT-430	Co-Mo	20 : 80	-	2,39	0,72	95,7
10	HT-433	Co-Mo	65 : 35	172	2,32	0,73	95,0
11	HT-442	Ni-W	25 : 75	-	2,61	0,78	89,9
12	HT-439	Co-W	25 : 75	-	2,56	0,76	92,5
13	HT-405	Ni-Mo	85 : 15	180	2,35	0,72	94,3
14	HT-407	Ni-Mo	50 : 50	156	2,42	0,72	94,3
	Support silice alumine						
15	HT-537	Co-Mo	0 : 100	256	2,35	1,15	44,4
16	HT-538	Co-Mo	20 : 80	247	2,37	1,20	41,0
17	HT-539	Co-Mo	40 : 60	262	2,30	1,10	47,4
18	HT-540	Co-Mo	70 : 30	300	2,35	1,09	49,2

Comme le montre le tableau N° 2, les caractéristiques texturales des divers catalyseurs sont, (dans les limites de la précision expérimentale), très voisines, tout au moins entre les catalyseurs de la même série ; on peut également remarquer que les catalyseurs finis des deux séries silice et alumine ont des textures assez proches.

On peut donc supposer que la différence essentielle entre les catalyseurs d'une même série résidera dans la différence de composition chimique et que pour des teneurs en agents actifs identiques, on pourra mettre en évidence l'importance de la nature chimique du support. Ceci est d'autant plus vrai que la vitesse de réaction dépend plus du diamètre des grains (qui, dans notre étude reste constant), que des coefficients d'adsorption lorsque l'influence des phénomènes diffusionnels devient prépondérante[12].

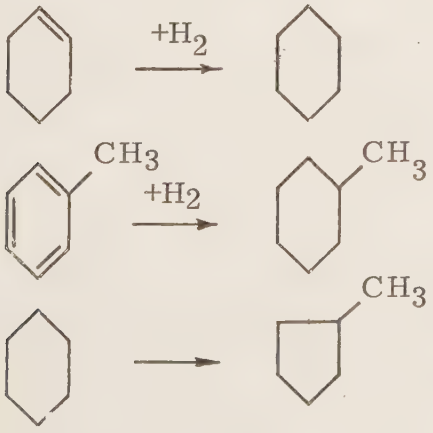
CHAPITRE II

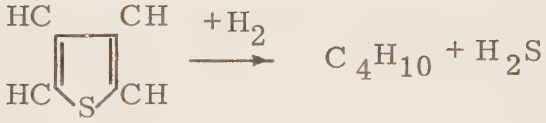
TECHNIQUE D'EXPERIMENTATION

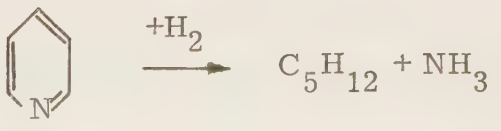
II - A CHOIX DES REACTIONS

Pour tester le comportement et les performances des divers catalyseurs on a recherché une série de réactions simples dont chacune est représentative d'un des types de réactions d'hydrotraitement précédemment mentionnées.

Même en choisissant des réactions simples il ne pouvait être question d'étudier simultanément, dans le même réacteur, toutes les réactions d'hydrotraitement. Dans un premier temps nous nous sommes donc limité à tester le comportement des catalyseurs vis-à-vis des réactions simples, décrites ci-dessous, comportant une hydrogénation d'oléfines, une hydrogénation d'aromatiques, une hydrodésulfuration, une hydroisomérisation et une hydrodéazotation.







II - B CHOIX DU MELANGE REACTIONNEL

Les réactifs de départ sont choisis de telle façon que le mélange des réactifs et des produits soit aisément analysable et de telle manière que les réactions mises en jeu soient représentatives des transformations que l'on peut attendre dans un réacteur industriel lorsque des mélanges plus complexes sont mis en oeuvre.

Ainsi le premier mélange réactionnel type, choisi pour tester les performances des catalyseurs, est le suivant :

- cyclohexane	50 % Pds	contenant moins de 3mg/kg de soufre,
- cyclohexène	10 % Pds	redistillé et conservé sur Na
- toluène	40 % Pds	chimiquement pur conservé sur Na
- thiophène	5000 mg/kg	pureté mini 99 %

Evidemment, les proportions des constituants de ce mélange peuvent changer d'un essai à l'autre lors des études cinétiques sur un catalyseur donné, mais pour la comparaison des catalyseurs, nous avons toujours conservé ce même mélange pour les catalyseurs sur alumine et sur silice et dans le cas des catalyseurs sur silice alumine on a supprimé le cyclohexène pour éviter le dépôt de polymères et une cokéfaction trop élevée sur le catalyseur, qui provoquerait une désactivation trop rapide.

Le thiophène a été choisi parce que c'est un des composés sulfurés les plus réfractaires [13] et que plus de 75 % du soufre présent dans le pétrole se trouve sous forme de composés thiophéniques [14] [15].

II - C CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES

Les réactions choisies pour apprécier les performances des divers catalyseurs ne peuvent pas toujours être étudiées cinétiquement dans la même gamme de conditions opératoires. Sur catalyseurs à base de silice, les aromatiques ne s'hydrogènent que très peu et les paraffines ne s'isomérisent pas au-dessous de 400°C ; sur catalyseurs à base d'alumine,les oléfines et les composés sulfurés réagissent dans un domaine de température ou les deux autres réactions témoins sont trop lentes pour être étudiées aisément C'est pourquoi,pour les études cinétiques,nous avons été amené à étudier la cinétique de l'hydrogénation des oléfines et l'hydrogénolyse du thiophène sur un catalyseur à base de silice et la cinétique de l'hydrogénation des aromatiques et de l'hydroisomérisation sur un catalyseur à base d'alumine.

Pour la comparaison des familles de catalyseurs sur les différents supports, on a réalisé les divers essais dans des conditions opératoires où l'avancement des 4 réactions témoins pouvait être mesuré. Ces conditions sont les suivantes :

- température : 350°C
- pression : 60 kg/cm^2 *
- vitesse spatiale : 2 l/l/h
- rapport H_2/charge : 400 l d'H_2/litre de charge mesurés à température et pression normale.

---

* Ici, comme dans la suite du texte, les pressions sont des pressions manométriques.

II - D UNITE DE TEST DES CATALYSEURS

En ce qui concerne la technique expérimentale, on a cherché à se rapprocher autant que possible des conditions générales d'hydrotraitement des produits pétroliers à l'échelle industrielle. Les essais se font en système dynamique et l'appareillage utilisé est schématisé dans la figure n° 3 et la photographie est mise à la fin.

Cet appareillage comprend :

- un réservoir gradué (1) pour la charge liquide avec une burette graduée (2) pour la mesure et le contrôle des débits.
- La charge liquide passe par un filtre (3) avant d'être prise par une pompe doseuse (4) permettant de réaliser des débits entre 30 et 500 cm^3/h.
- La charge liquide et le gaz se mélangent et passent dans le réacteur d'un volume de 125 cm^3 environ (longueur = 50 cm diamètre intérieur = 1,8 cm). Ce réacteur est chauffé par trois coquilles qui nous permettent de contrôler la température du réacteur en bas, au milieu et en haut. Les trois coquilles sont reliées à un enregistreur et un régulateur de température. Un puits thermométrique permet l'introduction de 3 thermocouples au sein du lit catalytique, pour l'enregistrement de la température et 3 autres sont introduits dans les coquilles extérieures pour la régulation de la température. Le réacteur est rempli de telle façon que le lit catalytique se trouve inséré entre un lit de billes de verre en haut, et un autre lit de billes de verre en bas. Le lit du haut sert à préchauffer le mélange réactionnel.
- Un condenseur à circulation d'eau (6), un séparateur à niveau à glace (8) et un piège basse pression et basse température (9). Les produits sont recueillis dans la recette (10).

UNITÉ DE TEST DE

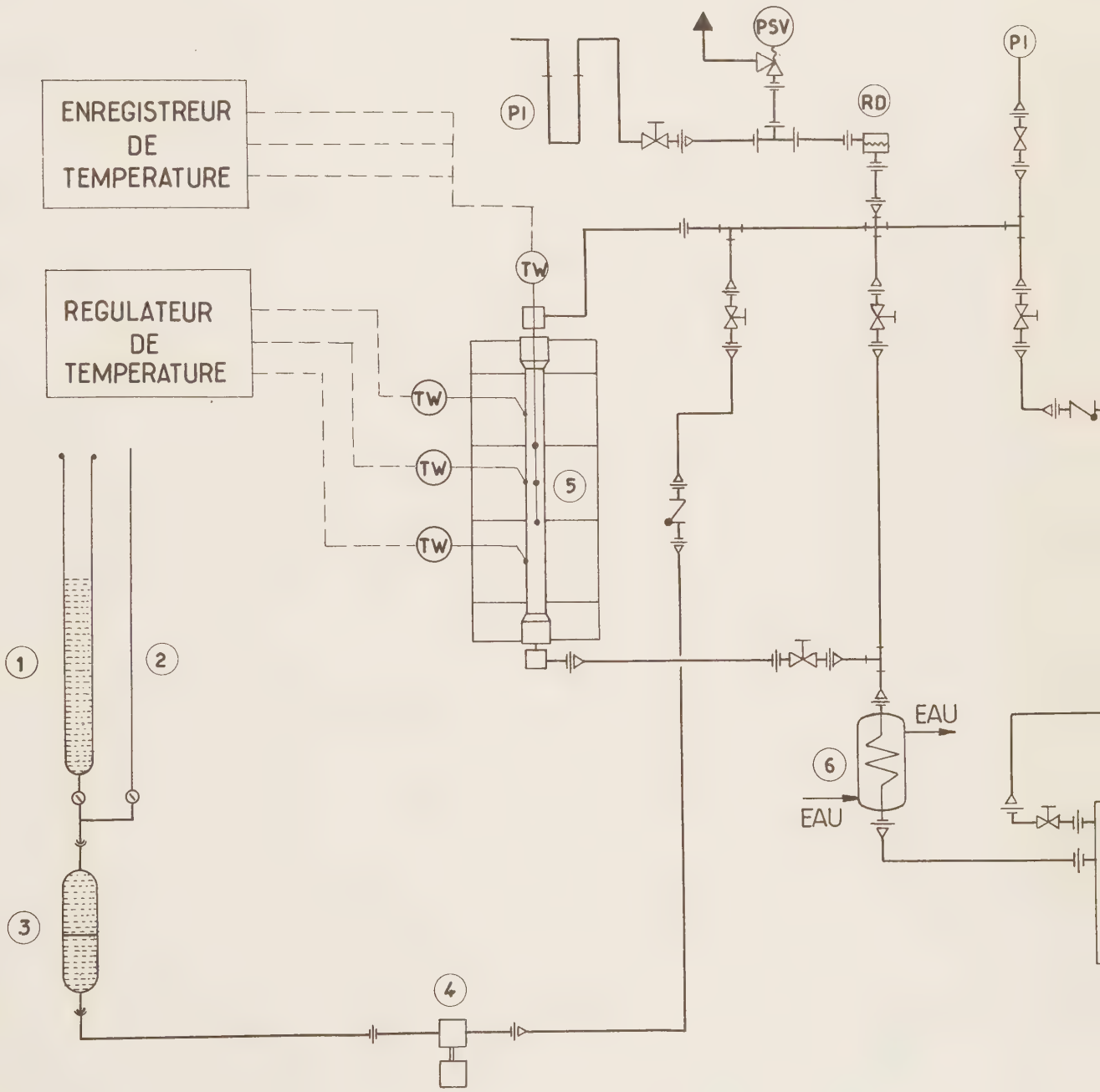


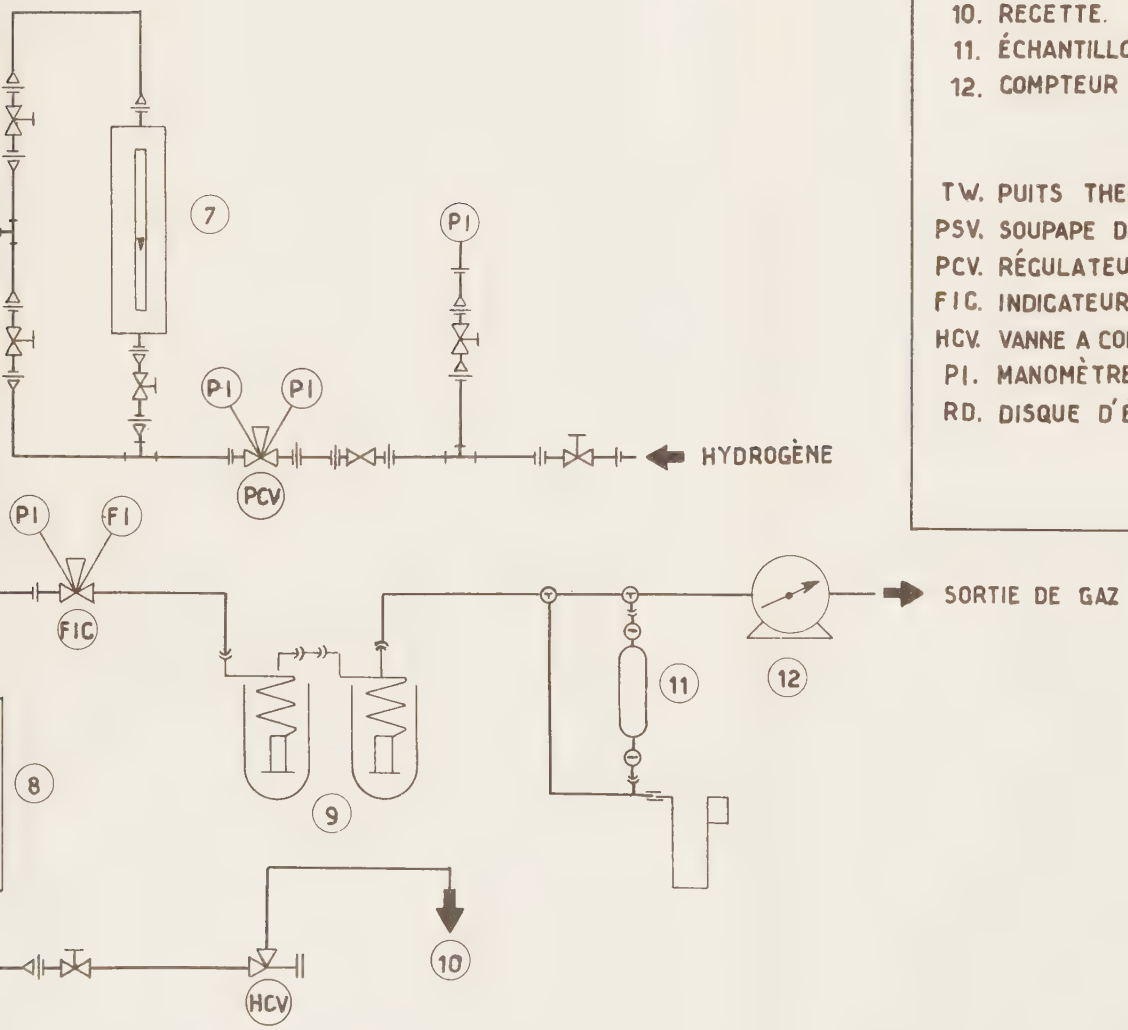
FIG. 3

CATALYSEURS

LÉGENDE

1. RÉSERVE DE CHARGE.
2. MESURE DE DÉBIT.
3. FILTRE.
4. POMPE DOSEUSE.
5. RÉACTEUR AVEC CHAUFFAGE.
6. CONDENSEUR.
7. ROTAMÈTRE.
8. SÉPARATEUR H.P.
9. CONDENSEUR B.P.
10. RECETTE.
11. ÉCHANTILLONAGE DE GAZ.
12. COMPTEUR A GAZ.

TW. PUITS THERMOMÉTRIQUE
PSV. SOUPAPE DE SÉCURITÉ
PCV. RÉGULATEUR DE PRESSION
FIC. INDICATEUR CONTROLEUR DE DÉBIT
HCV. VANNE A COMMANDE MANUELLE
PI. MANOMÈTRE
RD. DISQUE D'ÉCLATEMENT



- Le gaz, à la sortie, passe par un échantillonnage de gaz (11) et un compteur à gaz (12).
- La pression est maintenue constante dans l'appareillage grâce à un détendeur à hydrogène et cette pression est lue au manomètre (P) à différentes positions. La vanne de détente type "Grove" permet de maintenir constante la pression par injection d'un débit d'hydrogène dont la valeur est lue au rotamètre (7).
- L'appareil est également pourvu d'une soupape de sécurité (PSV), d'un disque d'éclatement (RD) et d'un régulateur de débit gazeux (FIC)

Il faut signaler que le passage du mélange réactionnel s'effectue dans le réacteur de haut en bas.

Les rapports : longueur sur diamètre du réacteur et diamètre du réacteur sur diamètre du grain sont suffisamment grands pour que les résultats soient parfaitement valables[16].

II - E MISE EN OEUVRE ET MISE EN REGIME DU CATALYSEUR

Pour chaque essai, 30 cm^3 de catalyseur sont chargés dans le réacteur entre 2 lits de billes de verre. Avant l'introduction de la charge réactionnelle le catalyseur est, comme nous l'avons signalé, réduit puis sulfuré.

- REDUCTION :

Les essais préalablement accomplis nous ont montré qu'une réduction à 325°C pendant 3 h. sous un courant d'hydrogène à un débit de 100 l/h et sous une pression de 60 kg/cm^2, suffit pour obtenir un catalyseur actif. Par la suite on a toujours pris une marge de sécurité en réduisant tous les catalyseurs à 350°C, toutes les autres conditions restant les mêmes que dédécrites ci-dessus.

- SULFURATION :

Dans les divers catalyseurs étudiés, les agents métalliques actifs travaillent en fait sous pression partielle d'hydrogène sulfuré et se trouvent donc, après un certain temps de marche, sous forme de sulfures ou plus précisémment de sulfures inférieurs qui seraient la forme stable dans les conditions opératoires. D'après les diagrammes d'équilibre de réduction à l'hydrogène [11], Ni se trouverait sous forme de Ni_3S_2, Mo sous forme de MoS_2, Co sous forme de Co_9S_8 et W sous forme de WS_2, dans la majeure partie du lit catalytique (la présence de Co_9S_8 est vérifiée sur des diffractogrammes tandis que les autres composés n'apparaissent pas). BREWER et CHEAVENS[6] constatent également que les formes actives du Ni et Mo sont Ni_3S_2 et MoS_2

respectivement et qu'ils gardent cette forme active sous une faible pression partielle d'H_2S et à environ 400°C. Cette présulfuration non seulement met les métaux sous leurs formes actives (sulfures et sous sulfures) mais aussi elle évite la cokéfaction initiale provoquée par l'activité élevée et abérrante des oxydes.

En conséquence, pour raccourcir la période de mise en régime, pour limiter le craquage provoqué par les oxydes des métaux et pour avoir un état de sulfuration identique d'un catalyseur à l'autre, on a dans ces divers essais, réalisé une sulfuration préalable du catalyseur à l'aide d'une charge contenant une très forte concentration de composés sulfurés très rapidement hydrogénolysables dans les conditions de marche [16]. C'est pour cette raison que l'on a choisi le sulfure de carbone et le diméthyldésulfure.

La composition de la charge de sulfuration et les conditions de la sulfuration sont les suivantes :

Charge		
Cyclohexane :	50 %	Pds
Cyclohexène :	10 %	"
Toluène :	38 %	"
CS_2 :	1 %	"
CH_3-S-S-CH_3	1 %	"

Conditions opératoires		
Température :	350°C	
Pression :	60	kg/cm^2
V V H :	6	
H_2/HC :	2	

Après 3 heures de traitement, l'analyse des recettes montre que le système est presque en régime ; l'analyse du catalyseur montre par ailleurs que la teneur en soufre du catalyseur a atteint un palier voisin de 3 % ; pour être assuré de la bonne sulfuration des catalyseurs, le traitement précédent a donc, dans tous les cas, été appliqué durant 5 heures.

- MISE EN REGIME DU SYSTEME REACTIONNEL :

Pour les études de cinétique sur catalyseurs à base de silice ou d'alumine, les divers résultats ont été obtenus sur un seul catalyseur chargé dans le réacteur au début de chaque étude. Après réduction et sulfuration, le catalyseur travaillait pendant 3 jours avant que soient recueillies les premières données expérimentales, afin d'être parfaitement assuré que l'état de sulfuration était bien établi, et que le système est stable.

Dans la comparaison des catalyseurs, il n'a pas été jugé utile de réaliser une aussi longue mise en régime car la précision dans la reproductibilité et la répétabilité de la préparation des divers catalyseurs était le point limitatif, dans l'interprétation des données relatives à la comparaison des diverses formules ; le fait d'attendre que le système catalytique soit parfaitement stabilisé n'eût apporté aucune précision supplémentaire et dans ces séries, chaque essai sur un catalyseur donné, était réalisé en 3 fois 10 heures ; durant les premières 10 heures on réduisait et sulfurait le catalyseur ; les deux derniers laps de 10 heures étaient utilisés pour apprécier les performances du catalyseur. La charge n'était pas injectée durant la nuit et comme le montre la fig. 4 il fallait, après chaque interruption, un minimum de 3 heures de fonctionnement pour retrouver un régime de stabilité acceptable et considérer les résultats comme représentatifs.

Pour avoir un aperçu du point de vue de la stabilité du catalyseur, les points de retours ont été effectués pendant les études cinétiques. Le tableau 3 donne un exemple de la stabilisation.

MISE EN REGIME DE L'UNITE

(EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE L'EFFLUENT)

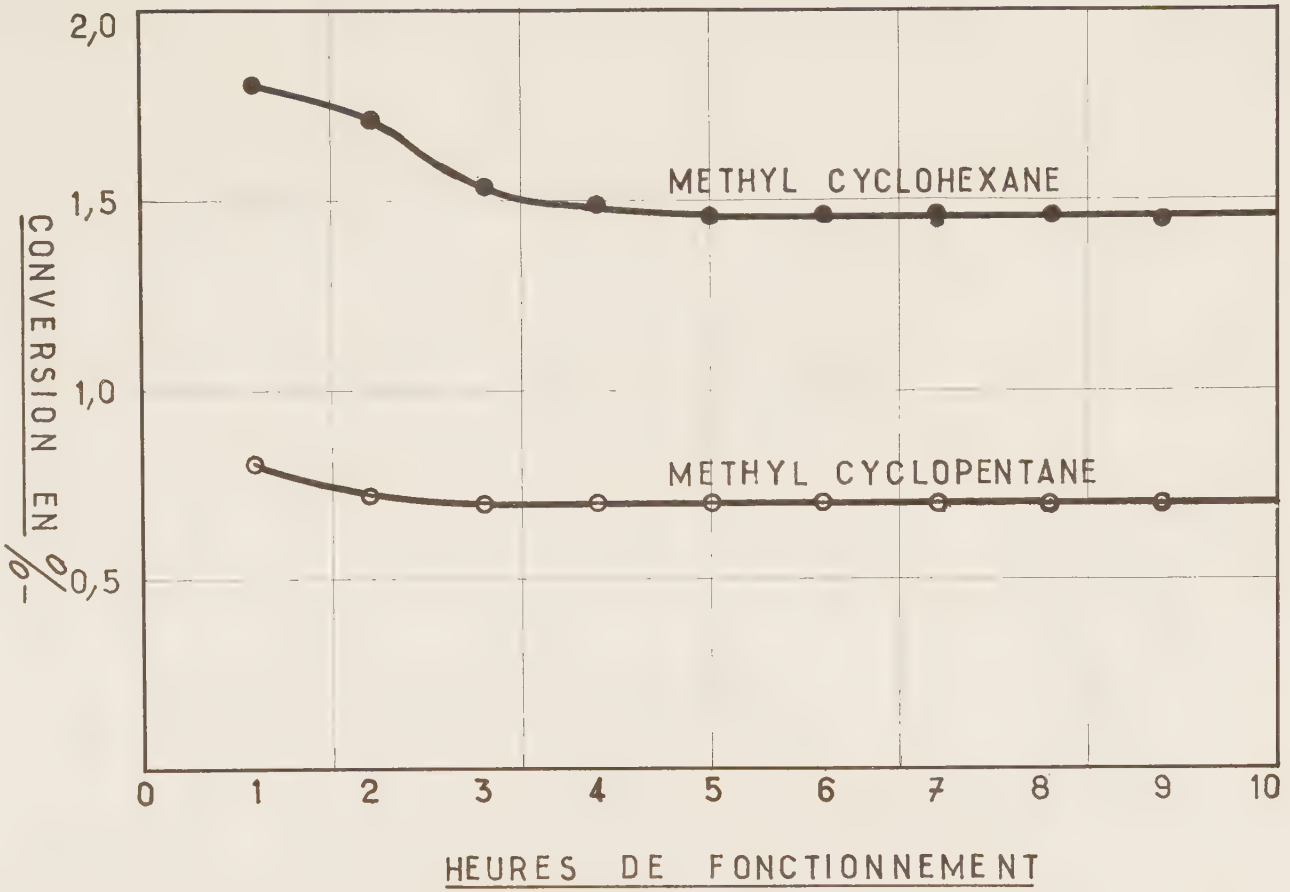


Fig.4.

TABLEAU - 3

La mise en régime d'un catalyseur pendant la journée et sa stabilité au cours du temps.

Conditions opératoires :

Catalyseur : HT - 430
Composition : Co-Mo : 15 : 85
Support : Silice
Quantité de cata : 30 cc

Température : 300°C
Pression : 30 kg/cm^2
V V H : 4

Durée du test du 20/1/67 au 7/3/67

N°	Date	Hydrogénation des oléfines %			Hydrodésulfuration soufre restant mg/kg		
		14-15 h	15-17 h	17-18 h	14-15 h	15-17 h	17-18 h
1	24/1/67	32	29,6	30,2	164	175	190
2	7/2/67	26,3	26,7	26,4	247	253	252
3	14/2/67	26,2	25,8	25,9	230	194	220
4	18/2/67	23,55	24,34	24,44	256	220	-
5	3/3/67	22,60	22,0	-	-	252	250

On voit que l'activité hydrodésulfurante reste stable tandis que l'on observe un léger vieillissement du catalyseur sur le plan de l'activité hydrogénante. Cette faible désactivation est, peut-être due à un léger coking, provoqué par la présence d'oléfines et le fonctionnement, même momentané, à des pressions partielles d'hydrogène faible, ceci pour les besoins de l'étude cinétique, ainsi qu'au fait que l'appareillage ne fonctionne pas de façon non interrompue.

II - F TEST DE L'INERTIE DES SUPPORTS

Avant d'étudier les activités respectives des divers catalyseurs, on a préalablement étudié le comportement des trois supports vis-à-vis des réactions envisagées dans des conditions opératoires moyennes ; les résultats sont présentés dans le tableau N°4.

TABLEAU - 4

Activités des supports

Charge

Toluène : 40 % Pds
Cyclohexène : 10 % "
Cyclohexane : 50 % "
Thiophène : 5000 mg/kg

Conditions de marche

Température : 350°C
Pression : 60 kg/cm^2
V V H : 2
H_2/hydrocarbures : 2 (molaire)

N° de test	Support	Conversion %			Soufre restant	Désulfuration %
		Hydrogénation du toluène	Transformations de cyclohexane			
			⌀	⌀		
1	Alumine E-2084	≃ 0	44	1	1500	21,05
2	Silice-E-4216	-	< 0,1		1900	≃ 0
3	Silice-alumine	≃ 0	90	5	950	50

On voit que les supports ne manifestent aucune activité hydrogénante comme on pouvait le prévoir ; par contre, l'alumine et surtout la silice-alumine réalisent un craquage assez important des composés sulfurés, ainsi qu'une isomérisation plus ou moins poussée. Ceci est confirmé par les résultats de Ja R. KOCOBAZUILI et S.A. GOLOSOV [17] qui ont désulfuré les coupes pétrolières puisque 50 % sur alumine, à 500 °C. Par ailleurs, alumine et silice-alumine s'ils n'hydrogènent pas les oléfines, les transforment cependant partiellement par polymérisation et craquage successifs. Ces constatations relatives aux supports renforcent notre choix d'étudier la désulfuration et l'hydrogénation des oléfines sur un support neutre n'introduisant pas de réactions parasites et d'étudier l'hydro-isomérisation des paraffines et l'hydrogénation des aromatiques sur alumine.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE - GENERALITES

III - A GENERALITES

Le système réactionnel envisagé pour comparer les performances des divers catalyseurs comprenait quatre types de réactions :

- Hydrogénation d'une oléfine, le cyclohexène,
- hydrogénation d'un hydrocarbure aromatique, le toluène,
- hydro-isomérisation d'une paraffine, le cyclohexane et d'une oléfine, le cyclohexène,
- hydrogénolyse d'un composé sulfuré, le thiophène.

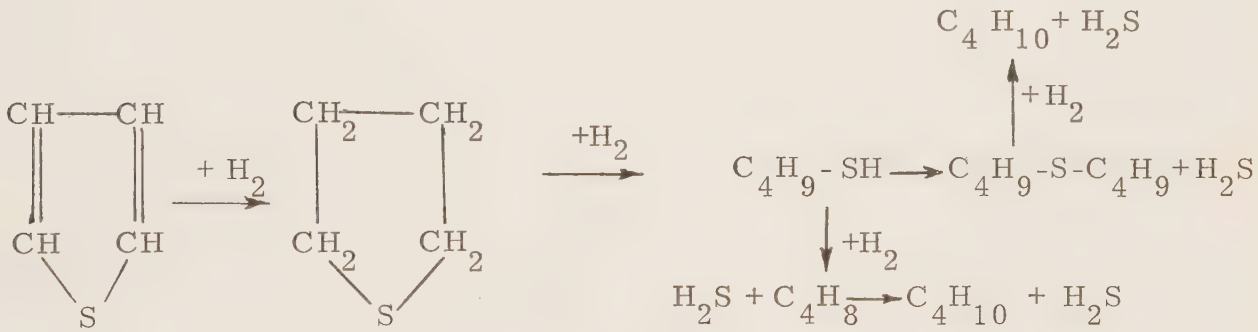
Il était cependant nécessaire, avant d'établir les modalités d'une comparaison, de déterminer sinon le schéma réactionnel détaillé, tout au moins la cinétique apparente de chacune des réactions précédentes dans un domaine de conditions où sont utilisés classiquement, dans l'industrie, les catalyseurs d'hydrotraitement.

Cette étude cinétique a été précédée d'une revue approfondie de la littérature afin de recenser les données applicables dans notre cas particulier et nous éviter d'avoir à refaire une étude cinétique complète.

III - A.1. Hydrogénolyse du thiophène -

Les données les plus nombreuses ont trait à l'hydrogénolyse des composés sulfurés, dont le thiophène, que nous envisagions d'utiliser comme réactif témoin pour la comparaison des performances des catalyseurs classiques en matière d'hydrodésulfuration.

Ainsi que l'ont montré de nombreux auteurs [18] [19], le schéma représentant l'hydrogénolyse du thiophène est assez complexe ; on a, comme nous avons d'ailleurs pu le vérifier, une suite d'étapes intermédiaires que l'on peut écrire comme suit :



C.G. BERTIL HAMMAR [20] propose sensiblement le même schéma, il ajoute une étape intermédiaire correspondant à la formation de dihydrothiophène, ce qui est conforme au principe du moindre changement de structure.

Compte tenu de ce schéma complexe, il devient difficile d'établir la cinétique formelle de la décomposition du thiophène ; il faudrait pour cela étudier séparément la cinétique correspondant à chacune des étapes intermédiaires et ceci en vitesse initiale.

Un tel travail n'a pas été réalisé et la plupart des auteurs se sont bornés à donner une expression globale de la vitesse correspondant au schéma général :

$$C_4 H_4S + 4 H_2 \longrightarrow C_4 H_{10} + H_2S$$

et à déterminer les ordres apparents par rapport à l'hydrogène et surtout par rapport au thiophène puisque dans les conditions d'hydrogénolyse de ce composé (principalement dans les conditions industrielles), il y a toujours dégénérescence de l'ordre par rapport à l'hydrogène.

Au sujet de l'ordre apparent par rapport au thiophène, il y a d'ailleurs controverse ; les premiers résultats publiés par B. L. MOLDAUSKIJ et Z. I. KUMARI[21] en 1934 conduisent à un ordre apparent par rapport au composé sulfuré compris entre 0 et 1, mais voisin de zéro. H. HOOG[22] en 1950 a étudié cette réaction en "supposant" un ordre apparent égal à l'unité par rapport au thiophène mais les formules de vitesse calculées sur cette base fournissent des données s'écartant considérablement des résultats expérimentaux. En 1960, TADAO OHTSUKA [23] et Coll. ont établi l'équation de vitesse pour l'hydrodésulfuration des charges sulfurées vers 400°C. Leurs résultats peuvent être interprétés sur la base d'un ordre 1 par rapport au composé sulfuré et zéro par rapport à l'hydrogène.

HAMMAR[20] par contre, explicite les résultats cinétiques obtenus dans l'hydrogénolyse du thiophène sous la forme d'une expression de Langmuir faisant intervenir un ordre 1 par rapport à l'hydrogène et un ordre 1 par rapport au composé sulfuré, le produit sulfuré étant nettement le plus adsorbé sur le catalyseur.

Quant à l'incrément thermique, correspondant à l'hydrogénolyse du thiophène, il serait de 26,5 kcal/mole, selon F.A. FEIZKHANOV et Coll. [24] et de 27 kcal/mole selon H. BEUTHER et B.K. SCHMID[25].

III - A.2. Hydrogénation des oléfines -

Nous n'avons relevé à ce sujet que les données relatives à l'hydrogénation des oléfines sur catalyseurs sulfurés. D'après R.M. CASAGRANDE et Coll. [9] l'ordre par rapport à l'hydrogène dans l'hydrotraitement des oléfines sur nickel sulfuré est égal à l'unité. B. HAMMAR[20] interprète les résultats obtenus sur oxyde de cobalt, oxyde de molybdène déposés sur alumine suivant une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'oléfine adsorbée et d'un ordre 1 par rapport à l'hydrogène. Quant aux autres données disponibles[26][27][28], elles offrent un intérêt plus industriel, en ce sens, que les auteurs s'intéressent plus à la sélectivité des catalyseurs Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, cherchant à désulfurer les charges hydrocarbonées en hydrogénant aussi peu que possible les oléfines qui possèdent un nombre d'octane de mélange élevé : il est possible dans certaines conditions de désulfurer des essences jusqu'à 60 % en consommant moins de 10 % d'oléfines qu'elles contiennent.

III - A.3. Hydrogénation du toluène -

LOZOVOI et Coll. [29] ont trouvé que l'hydrogénation du benzène sur MOS_2 se déroulait suivant une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène et d'ordre zéro par rapport à l'hydrocarbure avec une énergie d'activation de 10,2 kcal/mole. B.K. KLIMOV et I.F. BOGDANOV[30] trouvent par contre, avec WS_2 comme catalyseur que l'ordre par rapport au benzène est égal à 0,5 et celui par rapport à l'hydrogène égal à 1,5, l'énergie d'activation étant

égale à 25,37 kcal/mole. Enfin, sur la base des résultats de A. V. LOZOVOI[29] et D.F. SMITH et Coll.[31], on compare les sélectivités du MoS_2 et du WS_2 dans l'hydrogénation compétitive du benzène et du toluène, on voit que le toluène s'hydrogène 2,3 fois plus vite que le benzène sur WS_2 et à vitesse égale sur MoS_2.

III - A.4. Hydro-isomérisation du cyclohexane -

La cinétique de l'hydro-isomérisation du cyclohexane a également été étudiée sur divers types de catalyseurs bi-fonctionnels[32][33] mais on ne retiendra que les données se rapportant aux études réalisées sur catalyseurs sulfurés ; remarquons d'ailleurs que pour l'isomérisation, les catalyseurs sulfurés utilisés sont généralement des catalyseurs massiques sans support. G.N. MASLYANSKII[34] a étudié l'isomérisation du cyclohexane sur MoS_2 et trouve un ordre apparent égal à 0,6 par rapport au cyclohexane, M.G. GONIKBERG et Coll.[35][36][37] ont, de leur côté étudié la même réaction mais avec WS_2 comme catalyseur. Les conclusions de ces auteurs peuvent se résumer de la façon suivante :

L'ordre apparent par rapport au cyclohexane est égal à 0,4 et l'ordre par rapport à l'hydrogène est négatif et voisin de -0,5 à 340°C, ceci se traduit expérimentalement par une diminution de l'isomérisation lorsque croît la pression partielle d'hydrogène. Par ailleurs, l'influence retardatrice de l'hydrogène sur la vitesse diminue lorsqu'on élève la température ; ces divers résultats peuvent s'interpréter par une expression de vitesse de la forme :

$$V = \left(a + \frac{b}{p_{H_2}^{0,5}} \right) p_{C_6H_{12}}^{0,5}$$

où a et b sont des constantes déduites d'essais relatifs à l'adsorption de l'hydrogène sur le catalyseur dans les conditions opératoires ; une telle expression traduirait le fait que dans le schéma réactionnel, l'isomérisation est précédée d'une étape de déshydrogénation thermodynamiquement défavorisée par l'accroissement de la pression partielle d'hydrogène.

En fait, ces données de la littérature sont d'origine trop diverses, font appel à des catalyseurs trop différents et sont obtenues dans des conditions opératoires également trop différentes pour que l'on puisse s'y référer sans autre contrôle pour interpréter les résultats obtenus avec nos diverses familles de catalyseurs.

Il nous fallait donc compléter ou con trôler ces données cinétiques lorsque sont mis en oeuvre les catalyseurs dont nous cherchons à comparer les performances.

Malheureusement, l'expérience a rapidement montré qu'il était illusoire d'espérer étudier ces quatre réactions, dans la même gamme de conditions opératoires, sur les diverses familles de catalyseurs.

On s'est donc limité, pour compléter les données existantes, à étudier l'hydrogénation du cyclohexène et l'hydrogénolyse du thiophène sur un catalyseur à base de silice entre 250 et 350°C, où même à la température supérieure de la fourchette, on n'observait pas d'hydrogénation du toluène ni d'hydroisomérisation ; quant à la cinétique de l'hydrogénation du toluène et de l'iso-isomérisation du cyclohexane, elle a été étudiée sur un catalyseur dont le support était l'alumine précédemment définie, dans des conditions où le cyclohexène et le thiophène réagissent bien trop rapidement pour que la cinétique de leur transformation puisse être déterminée.

Pour toutes ces transformations, on a limité autant que possible notre investigation à des domaines où les réactions inverses ne viennent pas perturber la cinétique des réactions étudiées, et ceci, afin de simplifier l'interprétation des résultats. En conséquence, on a préalablement déterminé à partir des données thermodynamiques relatives aux transformations mises en cause, le domaine de conditions opératoires où n'interviennent pas les réactions inverses (voir annexe II).

Pour la description de la cinétique formelle, on écrira l'expression de vitesse sous la forme générale déduite de la Théorie de Langmuir Hinshelwood , expression permettant de traduire simplement l'influence sur la vitesse des divers diluants mis en oeuvre dans le mélange réactionnel.

L'équation générale est donc :

$$V_S = \frac{k_{n+m} \; (b_r \; p_r)^n \qquad (b_{H_2} \; p_{H_2})^m}{(1 + b_r p_r + b_{H_2} p_{H_2} + b_D p_D + b_A p_A + b_P p_P + b_S p_S)^{m+n}} \; e^{-\frac{E}{RT}}$$

Avec p = pression partielle

A = aromatique

R = réactif non aromatique

D = diluant

P = produit de réaction

H_2 = hydrogène

S = composé sulfuré

n et m = ordres par rapport aux réactifs

v_S = vitesse spécifique (vitesse pour 1g de catalyseur)

Les mélanges réactionnels envisagés sont cependant trop complexes pour qu'on puisse, à priori, espérer déterminer les valeurs respectives des diverses constantes figurant dans l'expression ci-dessus (k, b_R, b_D etc...). Ceci ne présenterait d'ailleurs qu'un intérêt secondaire puisque l'objectif premier de cette étude est de comparer le comportement de plusieurs familles de catalyseurs où chacun d'entre eux est caractérisé par une famille de constantes. Le but de ces diverses études cinétiques est simplement d'établir un schéma réactionnel assez complet pour les réactions envisagées et de connaître l'importance relative des adsorptions des différents composés mis en oeuvre, afin d'éviter des erreurs d'interprétation dans la comparaison ultérieure des performances des divers catalyseurs.

Rappelons que tous les essais sont réalisés en régime dynamique, sur un lit fixe de catalyseur dont les grains ont un diamètre approchant le dixième du diamètre du réacteur. Le mélange réactionnel est entièrement vaporisé à l'entrée du lit catalytique.

Dans tous les essais, l'hydrogène introduit est en très large excès par rapport à l'hydrogène consommé si bien que l'on peut, en première approximation, considérer que la réaction s'effectue sans variation du nombre de molécules et de façon isotherme tout au moins à l'échelle du lit catalytique. De plus, lorsque ceci était expérimentalement réalisable, on s'est efforcé de maintenir constante la vitesse linéaire du mélange réactionnel le long du réacteur, afin d'éviter des changements dans le régime d'écoulement d'un essai à l'autre; c'est ainsi que dans l'étude de l'influence des divers réactifs, nous avons cherché à maintenir constant le nombre de molécules entrant dans le réacteur par l'adjonction de substances inertes convenablement choisies.

Pour exprimer les résultats on déterminera la conversion x correspondant au temps de contact appliqué Θ, ce temps de contact étant déterminé

par rapport à la molécule R dont on étudie la transformation ; ainsi, quand on étudie la transformation de R dont le débit molaire est N_{R_o} à l'entrée du lit catalytique de poids W, la vitesse spatiale sera $\frac{N_{Ro}}{W}$ et le temps de contact $\frac{W}{N_{Ro}}$.

Selon les cas impliqués, le réacteur sera du type différentiel ou intégral, mais la relation fondamentale entre les diverses variables s'écrira toujours :

$$N_{Ro}\, dx = V_s\, dW \qquad (1)$$

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE

HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE ET HYDROGENOLYSE DU THIOPHENE

Catalyseur : HT - 430 ; Co-Mo ; 15 : 85 imprégné sur silice

IV - A HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

La réaction est réalisée en présence d'un diluant paraffinique cyclohexane, n heptane ou méthane, on ajoute également au mélange initial une quantité suffisante de composé sulfuré dont la décomposition vers H_2S permettra de maintenir l'état de sulfuration du catalyseur. Afin de limiter les causes d'erreur, les diverses séries d'essais qui suivent ont été réalisées sur le même catalyseur qui n'a pas été déchargé du réacteur. Les arrêts divers ainsi que le vieillissement du catalyseur entraînent malheureusement une légère désactivation progressive de ce catalyseur surtout en ce qui concerne son activité hydrogénante comme le montre la figure 5.

Les points de cette figure (voir tableau n°3) correspondent à des points retour effectués dans les conditions de référence indiquées et permettent de corriger les résultats obtenus dans l'étude de chaque paramètre, de manière à les ramener si nécessaire pour chaque série, à une valeur moyenne tenant compte de la désactivation progressive du catalyseur.

IV - A.1. Influence de la pression partielle d'hydrogène

Les débits molaires de cyclohexène et de thiophène sont restés constants tout au long de cette série d'essais. Les détails des essais sont présentés dans le tableau n°5 ci-dessous.

TABLEAU - 5

Influence de la pression partielle d'hydrogène sur les activités hydrogénante et désulfurante

Débit horaire

Cyclohexène : 0,112 moles
Toluène : 0,400 "
Thiophène : $5,6 \times 10^{-3}$ "
H_2 : variable
n heptane ou méthane : variable
(nC_7 ou $CH_4 + H_2$ = Cte)

Conditions opératoires

Température : 300°C
Pression : 30 kg/cm^2
V V H : variable (afin de maintenir les mêmes moles entrant dans le réacteur)

N°	Débit n heptane ou méthane moles	Débit Hydrogène moles	pH_2 kg/cm^2	VVH	Hydrogénation des oléfines (%) $100x = \frac{Co-C}{Co} x 100$	Hydrodésulfuration (%) $\frac{So-S}{So} x 100$
1	0,025	2,55	25	2	35	91,5
2	0,460	2,115	20,6	4	26,4	87,0
3	1,0315	1,5435	15	7	20,5	83,25
4	0,8460 (CH_4)	1,2690	12	4	15,5	80
5	1,4805 (CH_4)	0,6245	6	4	8,4	61,5

ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR

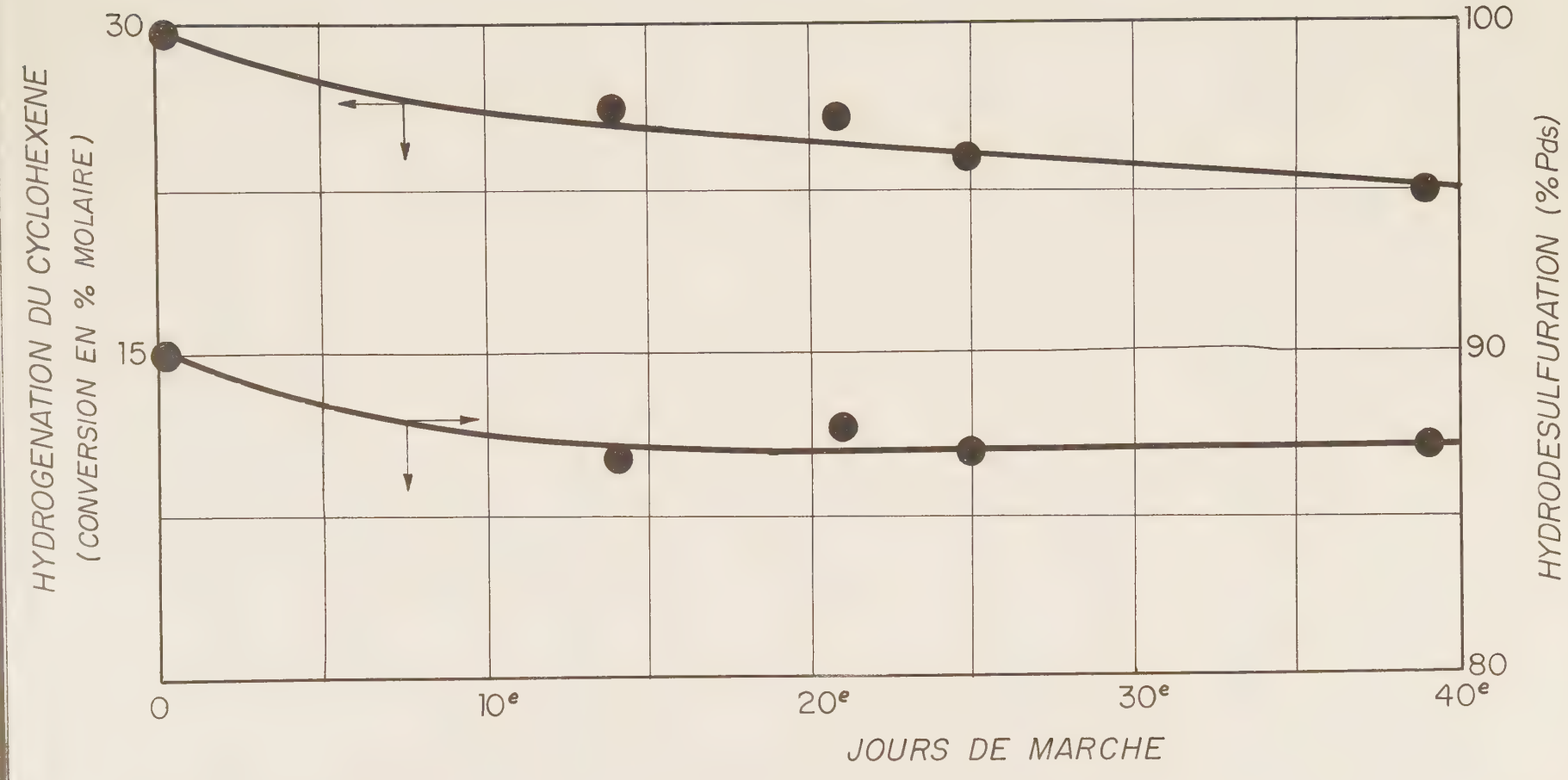


Fig. 5.

Le tableau montre que l'on a simplement fait varier le débit molaire d'hydrogène en substituant, d'un essai à l'autre, un nombre donné de molécules d'hydrogène par un nombre égal de moles de paraffines de façon à garder constante la vitesse linéaire du courant gazeux le long du lit catalytique. Le temps de contact défini par rapport au cyclohexène est resté constant dans cette série d'essais.

Ces résultats sont présentés dans la figure n°6 où l'on a porté la conversion x en fonction de la pression partielle d'hydrogène. Rappelons que la consommation d'hydrogène est faible et qu'en fait les pressions partielles d'hydrogène à l'entrée et à la sortie du réacteur restent très voisines.

On remarque que la conversion en C_6H_{12} varie linéairement avec la pression partielle d'hydrogène.

$$x = k\, p_{H_2}$$

comme le temps de contact θ, exprimé en termes de C_6H_{10} reste constant, l'expression précédente s'écrit :

$$\frac{x}{\theta} = V_s = k' p_{H_2} \qquad (2)$$

V_s étant la vitesse spécifique de la réaction

c'est-à-dire que la vitesse est proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène.

Si l'on se réfère à l'équation de Langmuir déjà définie :

$$V = \frac{k_2 (b_c p_c)\ (b_{H_2} p_{H_2})}{(1 + b_c p_c + b_{H_2} p_{H_2} + b_P p_P + b_D p_D + b_s p_s)^2} \qquad (3)$$

b_c et p_c étant respectivement le coefficient d'adsorption et la pression partielle du cyclohexène.

b_s et p_s étant respectivement le coefficient d'adsorption et la pression partielle du thiophène.

$b_P p_P$, correspondant aux produits est considéré comme négligeable vu les faibles conversions.

On a gardé d'un essai à l'autre les termes $b_c p_c$ et $b_s p_s$ quasi constants, c'est-à-dire que :

$$V = \frac{k_1 b_{H_2} p_{H_2}}{(1 + \text{Cste} + b_{H_2} p_{H_2} + b_D p_D)^2} \qquad (4)$$

L'accord entre la formule (2) et (4) ci-dessus ne s'explique qu'en supposant que b_{H_2} et b_D sont soit égaux, soit suffisamment faibles pour que $b_{H_2} p_{H_2}$ et $b_D p_D$ soient négligeables au dénominateur de l'expression précédente.

Deux derniers essais où l'on a remplacé le méthane à l'heptane mole pour mole, conduisent à l'obtention de points situés sur la droite de la fig. 6 : comme il est peu probable que l'on ait simultanément :

$$b_{H_2} = b_{CH_4} = b_{C_7H_{16}}$$

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE SUR L'HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE

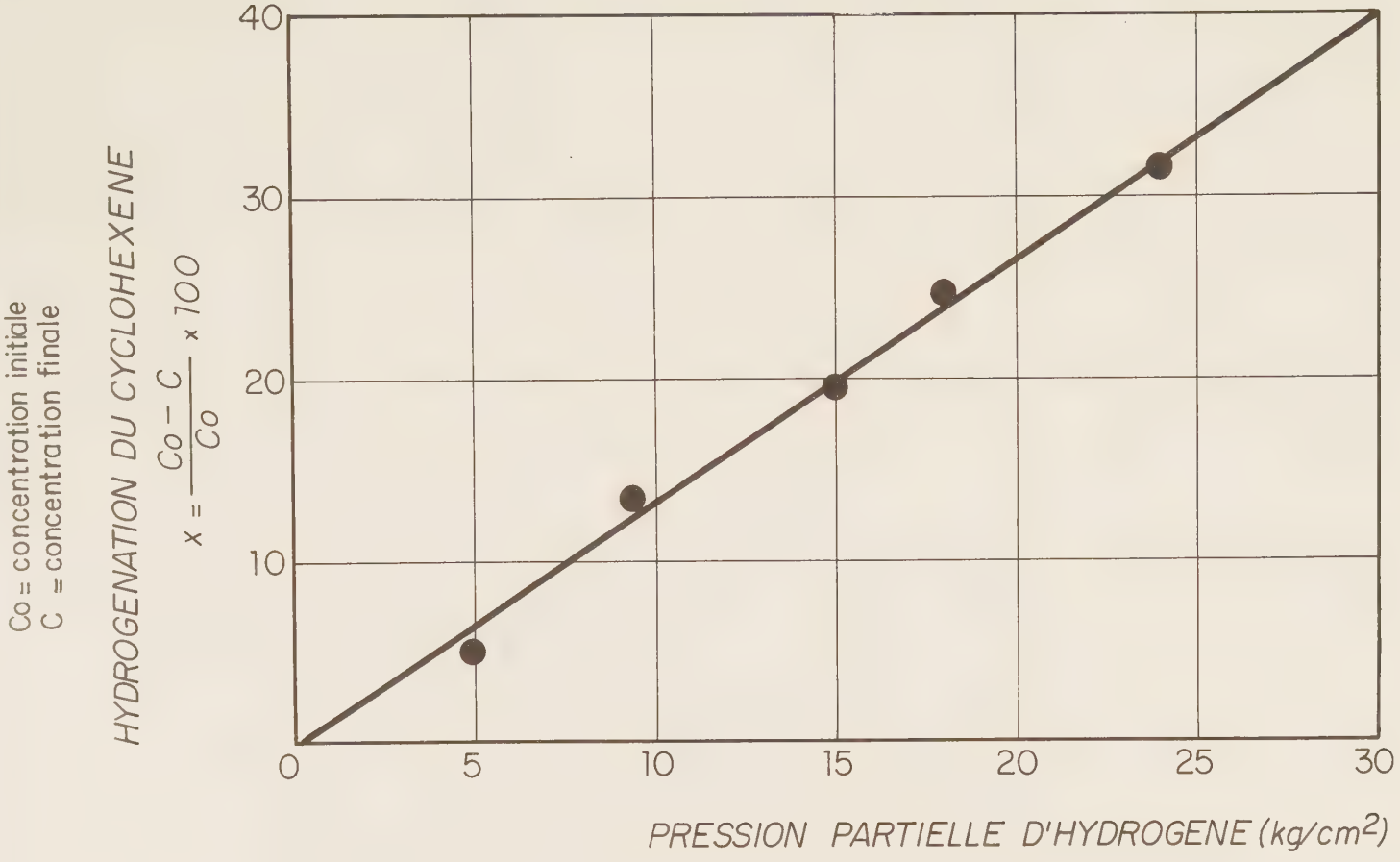


Fig.6.

on en déduit que ces trois composés de même que le cyclohexane sont très faiblement adsorbés et n'interviennent pas au dénominateur de l'expression de vitesse. L'ordre par rapport à l'hydrogène est donc égal à l'unité.

IV - A. 2. Ordre par rapport à l'oléfine

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous :

TABLEAU 6

Hydrogénation concurrente du cyclohexène et cyclooctène

Composition de la charge

		% mole
Cyclooctène	:	11,5
Cyclohexène	:	11,5
n Heptane	:	77,0
+ Thiophène	:	0,56 mole/100 moles de la charge

Conditions opératoires

T	:	300 °C
P	:	30 kg/cm^2
ppH_2	:	20,6 kg/cm^2
H_2/HC	:	2 (molaire)
cata	:	30 cc

N°	VVH	Cyclohexène conversion x	Cyclooctène conversion x'	Cyclohexène Co/C	Cyclooctène Co'/C'	$\frac{\log Co'/C'}{\log Co/C}$ ou $\frac{K_{pc'bc'}}{K_{pc\ bc}}$	Soufre restant mg/kg	S converti en H_2S
1	4	0,10	0,278	1,111	1,39	3,11	800	1100
2	2	0,25	0,50	1,33	2,00	2,43	360	1540
3	1	0,505	0,70	2,00	3,33	1,73	206	1694
4[x]	4	0,134	0,368	1,155	1,56	3,13	232	528
5[x]	4	0,244	-	1,32	-	-	220	1680

[x] L'essai N° 4 a été fait avec une quantité initiale de thiophène de 2000 mg/kg et l'essai 5 sans cyclooctène.

Au lieu d'utiliser la méthode de substitution comme dans l'étude de l'influence de la pression partielle d'hydrogène, nous avons dans ce cas mis en euvre la méthode de conjonction des réactions ; pour déterminer l'ordre par rapport au cyclohexène, nous l'avons hydrogéné en concurrence avec une oléfine de même nature, en l'occurrence le cyclooctène.

On voit que le rapport $kp_{c'}b_{c'}/kp_c b_c$ déterminé sur la base d'ordre 1 pour chacune des oléfines varie légèrement d'un essai à l'autre.

Ceci peut être dû :

- au fait que l'ordre par rapport à l'oléfine n'est pas égal à l'unité comme nous l'avions supposé,
- au fait que la pression partielle de composé sulfuré et d'H_2S en particulier varie et modifie de ce fait la nature du catalyseur,
- au fait que commencent à se manifester les phénomènes diffusionnels.

On a donc entrepris de vérifier ces diverses hypothèses.

Influence de la pression partielle de cyclohexène

Compte tenu des résultats incohérents obtenus par conjonction des réactions, on a entrepris de déterminer l'ordre par rapport à l'oléfine suivant la méthode classique consistant à déterminer la relation entre la conversion et le temps de contact en utilisant le cyclohexène seul comme réactif.

On a donc réalisé quelques essais en changeant la VVH par rapport au cyclohexène, en gardant toujours les mêmes nombres de moles entrant dans le réacteur, donc en maintenant constante, la VVH totale.

TABLEAU N° 7

Influence du temps du contact

ordre par rapport au cyclohexène

Charge

Total	= 0, 974 mole/h
Toluène	= 0, 402 " "
Cyclohexène	= variable
n Heptane	= variable
Cyclohexène + n Heptane + H_2S	= 0, 572 mole/h

Conditions opératoires

Température	:	300 °C
Pression	:	60 kg/cm^2
VVH	:	4
H_2HC	:	2 molaires
Pds du cata.	:	10 g

Données expérimentales				Valeurs calculées à partir de la fig. 7			
N°	Cyclo-hexène moles N_{Ao}	W/N_{Ao}	Conver-sion x	W/N_{Ao}	$V_s \times 10^2$	P_c	$\frac{P_c}{V_s}$
1	0, 110	91	0, 61	10	1, 625	16, 4	31, 8
2	0, 220	45, 5	0, 50	20	1, 100	6, 93	25, 0
3	0, 372	27, 0	0, 42	30	0, 786	4, 00	22, 6
4	0, 572	17, 5	0, 35	40	0, 600	2, 67	21, 1
5	-	-	-	50	0, 425	1, 97	21, 5

On remarque que la conversion varie d'un essai à l'autre. Nous avons ensuite calculé la vitesse spécifique de la réaction à différents temps du contact (voir Fig. 7). En tenant compte de la théorie de Langmuir et de Hinshelwood et en supposant l'ordre par rapport au cyclohexène égal à l'unité, et une adsorption compétitive des divers composés du mélange réactionnel,

on a

$$V_s = \frac{k_2 b_c p_c b_{H_2} p_{H_2}}{\left(1 + b_c p_c + b_{H_2} p_{H_2} + b_P p_P + b_D b_D + b_s p_s\right)^2} \qquad (5)$$

compte tenu du fait que la pression partielle d'hydrogène reste pratiquement constante et que l'hydrogène, le diluant et les produits formés sont peu adsorbés, la formule (5) s'écrit plus simplement

$$V_s = \frac{k_1 b_c p_c}{\left(1 + b_c p_c + b_s p_s\right)^2} \qquad (6)$$

$$\text{ou} \quad \frac{p_c}{V_s} = \frac{\left(1 + b_c p_c + b_s p_s\right)^2}{k_1 b_c} \qquad (7)$$

$$\text{ou} \quad \sqrt{\frac{p_c}{V_s}} = \frac{1 + b_s p_s}{\sqrt{k_1 b_c}} + \frac{b_c p_c}{\sqrt{k_1 b_c}}$$

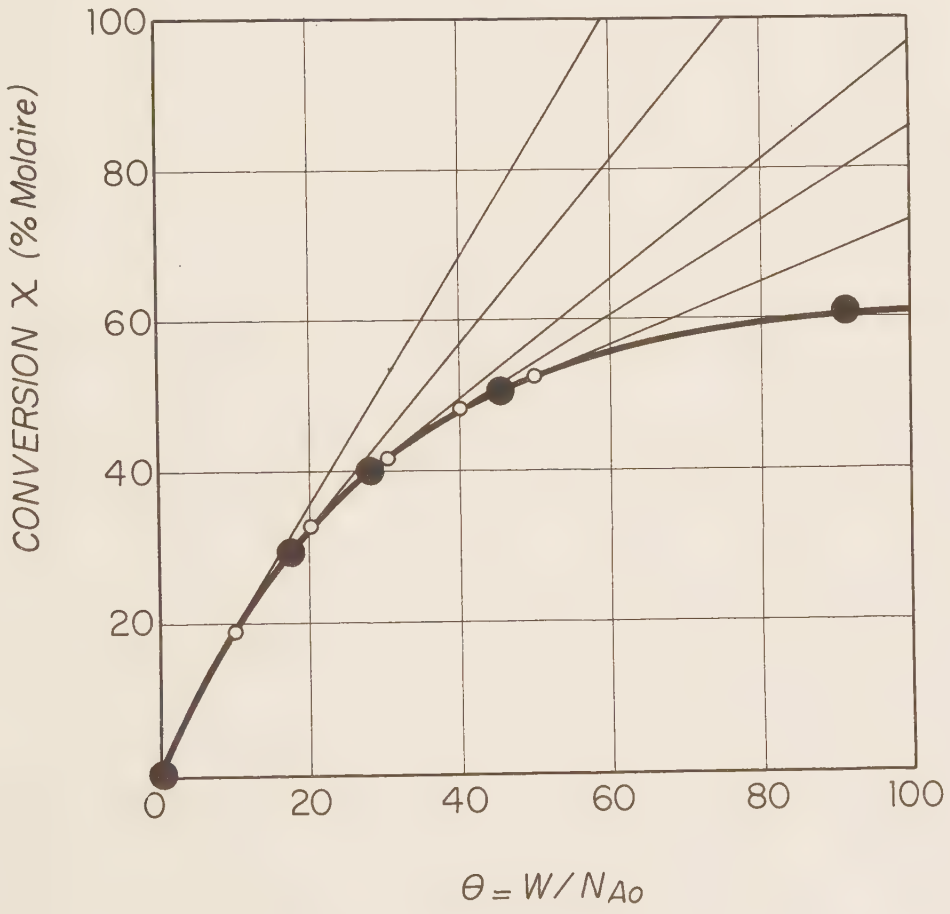
$$\text{d'où} \quad \sqrt{\frac{p_c}{V_s}} = A + B p_c \qquad (8)$$

Les valeurs de V_s à diverses pressions partielles du cyclohexène déterminées à partir de la fig. 7 et reportées dans l'équation (8) conduisent à la droite de la fig. 8 .

La droite ainsi obtenue montre que la cinétique réactionnelle peut s'interpréter suivant un ordre apparent par rapport au cyclohexène, égal à l'unité.

Fig.7.

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT



ORDRE PAR RAPPORT AU CYCLOHEXENE

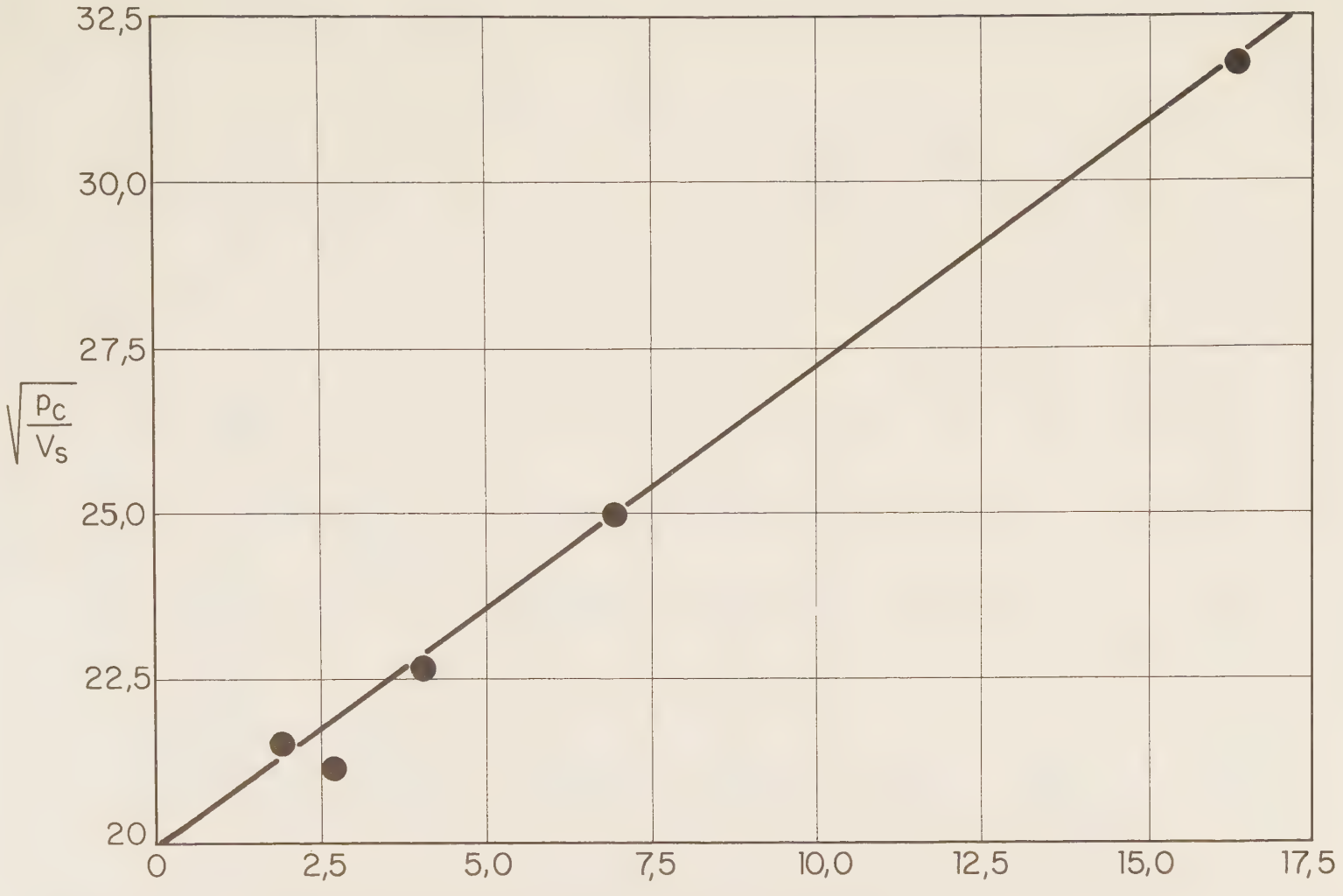


Fig. 8.

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE L'HYDROGENE SULFURE

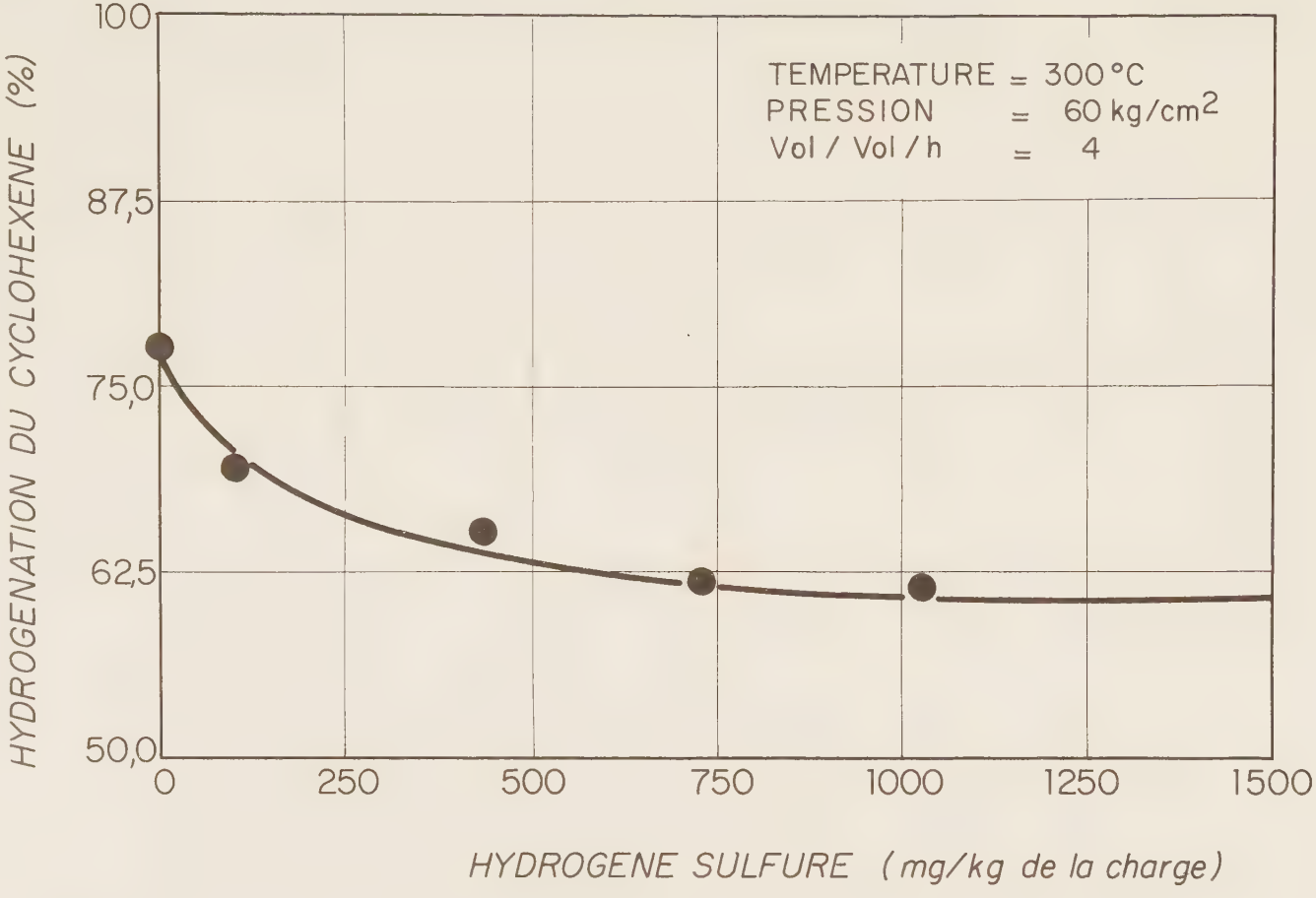


Fig. 9.

Influence de la pression partielle d'hydrogène sulfuré

La variation des réactivités relatives (tableau 6) ne peuvant s'expliquer par un ordre, par rapport à l'oléfine, différent de 1, nous avons cherché à déterminer si les variations observées dans les réactivités relatives n'étaient pas dues à l'intervention des composés sulfurés et de l'hydrogène sulfuré, en particulier. Comme tous les composés organiques sulfurés précédemment étudiés s'hydrogénolysaient plus ou moins rapidement le long du lit catalytique, créant ainsi un gradient de la pression partielle en H_2S, on a préféré, dans cette nouvelle série d'essais, n'utiliser que l'hydrogène sulfuré.

Dans un premier temps on a donc déterminé l'influence de P_{H_2S} sur la conversion du cyclohexène. Les résultats sont présentés dans la Fig. N° 9 ; ensuite, nous avons repris l'étude de l'hydrogénation concurrente, mais à différentes pressions partielles d'H_2S ; cet ensemble de résultats présentés dans le tableau N° 8 joints à ceux déjà obtenus en présence de thiophène (tableau 6) montrent qu'on ne peut trouver aucune corrélation entre le rapport des réactivités d'une part, la teneur en soufre et la nature du composé sulfuré d'autre part.

Par contre, si l'on réexamine l'ensemble des essais, on voit que le rapport des réactivités diminue avec l'augmentation des conversions (cyclohexène et cyclooctène) et de la pression totale (voir tableau 9 ci-après)..

TABLEAU N° 8

Hydrogénation concurrente du cycohexène
et du cyclooctene

Charge

	% mole
Cyclooctène	11,5
Cyclohexène	11,5
n. Heptane	77,0
+ H_2S	variable

Conditions opératoires

T	300 °C
P	30 kg/cm^2
ppH_2	20,6 kg/cm^2
H_2/HC	2 (molaire)
Cata	30 cc

N°	P kg par cm^2	H_2S mg par kg	VVH	Conversion du Cyclohexène %	Conversion du Cyclooctène %	Cyclohexène Co/C	Cyclooctène Co'/C'	$\frac{\log C'o/C'}{\log Co/C}$ ou $\frac{kpc'\ b'c'}{kpc\ bc}$
1			4	64,0	72,6	2,78	3,66	1,24
2	60	0	2	85,2	91,0	6,75	11,10	1,26
3			1	88,2	92,1	8,50	12,60	1,19
4			4	46,1	67,7	1,86	3,10	1,81
5	60	265	2	67,4	84,0	3,07	6,25	1,64
6			1	74,30	88,0	3,90	8,35	1,56
7			4	29,4	62,1	1,42	2,64	2,8
8	30	0	2	59,1	84,8	2,45	6,60	2,1
9			1	72,3	88,9	3,62	9,00	1,7
10			4	20,0	48,3	1,25	1,97	2,95
11	30	2520	2	41,7	70,4	1,72	3,38	2,26
12			1	61,2	78,2	2,58	4,60	1,60

TABLEAU N° 9

Variation des rapports des réactivités hydrogénantes du cyclohexène et du cyclooctène

Pression	30 kg/cm^2								
Hydrogénation du Cyclohexène %	10,0	13,4	20,0	29,4	41,7	50,5	59,1	61,2	72,3
Hydrogénation du Cycloctène %	27,8	35,8	48,3	62,1	70,4	70,0	84,8	78,2	88,9
Rapport des Réactivités	3,11	3,13	2,95	2,8	2,26	1,73	2,1	1,60	1,70

Pression	60 kg/cm^2					
Hydrogénation du Cyclohexène %	46,1	64,0	67,4	74,3	85,2	88,2
Hydrogénation du Cyclooctène %	67,7	72,6	84,0	88,0	91,0	92,1
Rapport des Réactivités	1,81	1,24	1,64	1,56	1,26	1,19

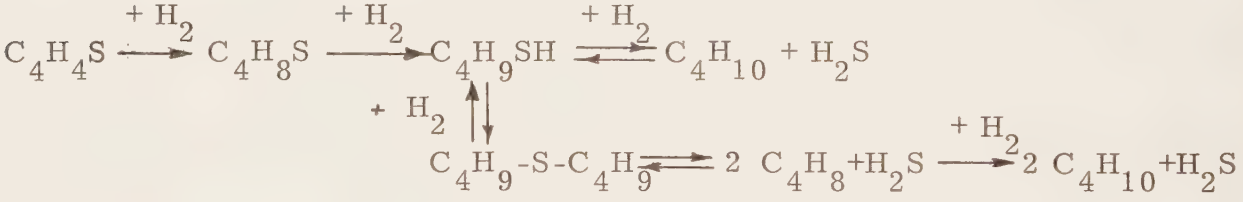
Cette variation est probablement due à l'intervention de phénomènes diffusionnels accentués par un mauvais transfert de chaleur à l'échelle du grain de catalyseur ; cette intervention de la diffusion était peu sensible dans les séries d'essais réalisés avec le cyclohexène seul car les conversions étaient plus faibles et les débits plus faibles égale-

ment, ce qui se traduisait par une exothermicité de 2 à 5 fois plus petite.

En,résumé,on peut dire que le rapport des réactivités obtenu à faible conversion, c'est-à-dire voisin de 3,est caractéristique des réactivités chimiques. Pour les très hautes conversions, l'exothermicité élevée accroît l'importance des phénomènes diffusionnels, et par voie de conséquence, rapproche les valeurs des réactivités respectives des deux oléfines. Un phénomène semblable sera ultérieurement observé dans l'hydrogénation concurrente des aromatiques.

IV - A . 3. Influence des composés sulfurés

Le composé sulfuré mis en oeuvre est généralement le thiophène qui se transforme progressivement en H_2S suivant le schéma :



compte tenu des composés sulfurés de diverses natures mis en jeu dès l'entrée dans le lit catalytique, le système réactionnel devient très complexe ; le phénomène observé ne sera donc qu'un effet global qualitatif. Les résultats sont présentés dans le tableau N° 10.

TABLEAU N° 10

Influence de la teneur en soufre et de la nature du composé sulfuré sur l'hydrogénation du cyclohexène

Charge

Cyclohexène : 10 % en pds
Toluène : 40 % " "
n. Heptane : 50 % " "
+ Soufre : variable

Conditions opératoires

T : 300 °C
P : 30 kg/cm^2
VVH : 4

N°	Nature du Soufre initial	Teneur en composé sulfuré entrée mg/kg	Teneur en Soufre initial mg/kg	Teneur en Soufre sortie mg/kg	Hydrodésulfuration %	Hydrogénation du Cyclohexène %
1	Thiophène	5000	1900	220	88,4	24,4
2	"	2000	760	64,0	91,5	27,4
3	"	500	190	15,0	91,7	34,5
4	"	200	76	6,9	91,0	35,0
5	Mercaptan	2150	760	25,0	97,0	32,0
6	Thiophane	2100	760	29,0	96,0	26,2

La lecture de ces résultats qualitatifs montre que la vitesse d'hydrogénation décroît quand la teneur initiale en soufre augmente, ce qui montre que contrairement aux paraffines, les composés sulfurés sont adsorbés sur le catalyseur. Les résultats du tableau précédent semblent indiquer

que les composés sulfurés se classeraient comme suit, au point de vue coefficient d'absorption:

$$b_{\text{Thiophène}} \simeq b_{\text{Thiophane}} > b_{\text{Mercaptan}}$$

Cette diminution de l'activité hydrogénante des oléfines lorsque croît la pression partielle de composés sulfurés est, en fait, assez peu marquée ; ceci se vérifie sur le fig. 9 traduisant des résultats obtenus directement avec H_2S mais à une pression totale de 60 kg/cm^2.

IV - A. 4. Influence de la teneur en Toluène

Il a déjà été souligné que dans les conditions précédentes on n'observait aucune hydrogénation des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ; dans la plupart des essais déjà décrits le mélange réactionnel contenait d'ailleurs 40 % en poids de toluène qui ne s'hydrogénait pas dans les conditions de basse température appliquées. Cependant comme dans la plupart des coupes pétrolières, les oléfines se trouvent en présence d'aromatiques, nous avons jugé intéressant d'étudier l'influence de ces derniers sur l'hydrogénation des oléfines ; 3 essais ont été réalisés et les résultats sont présentés dans le tableau N° 11 ci-après. Signalons que le nombre total de moles (3, 087 y compris l'hydrogène) a été maintenu constant, ainsi que les moles de cyclohexène, pour chaque essai,afin de maintenir une vitesse linéaire constante et le temps de contact (θ) constant par rapport au cyclohexène.

TABLEAU N° 11

Influence de la teneur en Toluène
sur les activités hydrogénante et hydrodésulfurante

Conditions opératoires

T : 300 °C
P : 30 kg/cm^2
VVH : 4

Teneur en Thiophène initial : 5000 mg/kg

CHARGE				PRODUITS		
N°	Toluène mole %	n Heptane mole %	Cyclo-hexène mole %	Hydrogé-nation du Cyclo-hexène %	Soufre restant	Hydrodé-sulfura-tion %
1	0	88,5	11,5	26	350	81,5
2	41,0	47,5	11,5	26	220	88,5
3	88,5	0	11,5	23,4	275	85,5

Ces quelques résultats montrent que le toluène est faiblement adsorbé, ainsi d'ailleurs que l'heptane.

IV - A.5. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée sur un autre lot de catalyseur qui avait été désactivé partiellement à la suite d'une marche de durée trop longue à haute température et basse pression d'hydrogène. Compte tenu du caractère semi-quantitatif des résultats déjà exposés, nous n'avons pas jugé utile de reproduire cette série d'essais sur catalyseur neuf. Les résultats peuvent s'interpréter sur la base d'une énergie d'activation d'environ 13,0 kcal/mole. Le diagramme d'Arrhénius : log k en fonction de 1/T (°K) est présenté dans la fig. 10.

IV - A.6. Influence du temps de contact

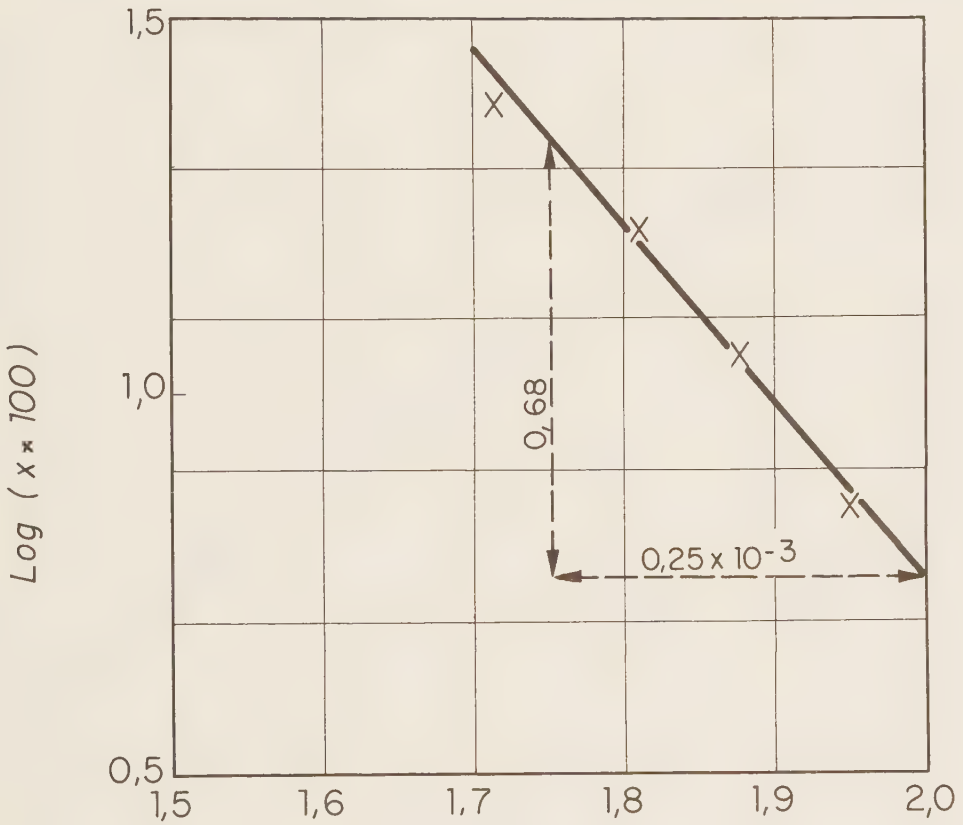
Dans cette série d'essais, la composition du mélange réactionnel restait constante ; on faisait varier le temps de contact par variation des débits liquide et gazeux à l'entrée du réacteur. Les résultats sont reproduits dans la fig.N° 11 où l'on a porté la conversion en fonction du temps de contact. Signalons que le rapport molaire H_2/oléfine est maintenu quasi constant et voisin de 20 dans cette série d'essais que l'on peut donc considérer comme réalisée à P_{H_2} constante ; dans ces conditions l'équation générale de la vitesse de réaction :

$$V = \frac{k_2 b_c p_c}{1 + b_c p_c + b_s p_s} \times \frac{b_{H_2} p_{H_2}}{1 + b_c p_c + b_s p_s}$$

peut s'écrire :

$$V = \frac{k_1 b_c p_c}{(1 + b_c p_c + b_s p_s)^2}$$

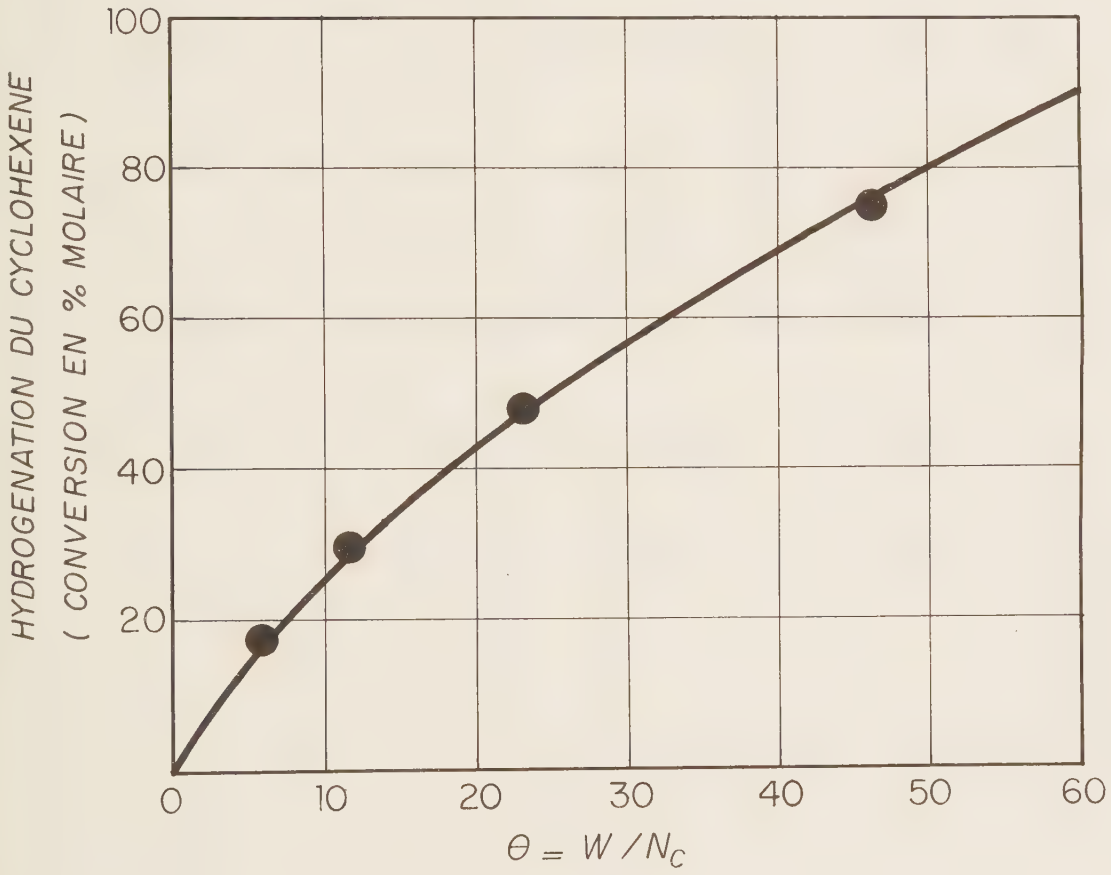
ENERGIE D'ACTIVATION
POUR L'HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE



$$E = \frac{0,68}{0,25 \times 10^{-3}} \times 4,575$$

$$= 12,44 \text{ k cal./mole}$$

HYDROGENATION DU CYCLOHEXENE
INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT



W = Poids du catalyseur en g

N_C = Débit cyclohexène (mole/heure)

puisque nous avons montré que l'hydrogène, les paraffines et le toluène n'étaient pas ou n'étaient que très peu adsorbés sur le catalyseur. En fait, si l'on se reporte aux essais relatifs à l'influence du soufre (Tableau 10) et du cyclooctène (Tableau 6), on remarque que la présence de ces composés diminue de façon importante la vitesse d'hydrogénation du cyclohexène, ce qui, dans les conditions opératoires appliquées, suppose une compétition dans l'adsorption sur le catalyseur ; pour que cette compétition dans l'adsorption soit aussi marquée, on doit supposer que l'on travaille au voisinage de la saturation du catalyseur ; ceci confirme donc que les termes $b_c p_c$ et $b_s p_s$ ne sont pas négligeables par rapport à l'unité. Compte tenu des inconnues que constituent la nature et les pressions partielles des divers composés sulfurés le long du lit catalytique, on ne cherchera pas à expliciter les résultats obtenus à l'aide de l'équation de vitesse précédente.

IV - A.7. Influence de la pression totale

Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau N° 12.

TABLEAU N° 12

Influence de la pression totale
sur l'hydrogénation des oléfines

Charge

Cyclohexène : 10 % en pds
Toluène : 40 % " "
Cyclohexane : 50 % " "
+ Thiophène : 5000 mg/kg

Conditions de marche

T : 280 °C
VVH : 4
H_2/HC : 2

Pression kg/cm^2	60	45	30	15
Hydrogénation d'oléfine %	41	34,6	27,0	15,15

Ils confirment la validité de la formule utilisée jusqu'ici :

$$V = \frac{k_2 b_c p_c \cdot b_{H_2} p_{H_2}}{\left(1 + b_c p_c + b_s p_s\right)^2} \qquad (10)$$

En effet si le catalyseur avait été saturé, la formule (10) devrait s'écrire :

$$V = \frac{k_2 b_c p_c \, b_{H_2} p_{H_2}}{\left(b_c p_c + b_s p_s\right)^2} \qquad (11)$$

et la vitesse serait indépendante de la pression totale. Dans notre cas

les termes $b_c p_c$ et $b_s p_s$ étaient négligeables devant 1 on aurait :

$$V = k_2 \, b_c p_c \, b_{H_2} \, p_{H_2} = k' \, P^2 \qquad (12)$$

La relation expérimentale V = f (P) correspond à un intermédiaire entre ces deux formules et s'accorde avec la formule de vitesse retenue (10).

IV - B. HYDRODESULFURATION : HYDROGENOLYSE DU THIOPHENE

Nous nous limiterons dans ce cas à exposer les résultats expérimentaux sans les interpréter dans le détail pour les raisons suivantes :

- Les conditions opératoires appliquées pour pouvoir étudier la cinétique de l'hydrogénation du cychohexène sont trop sévères pour pouvoir travailler en désulfuration à faibles taux de conversion

- Le schéma réactionnel est très complexe ; il apparaît successivement divers composés sulfurés : thiophane, butylmercaptan, dibutylsulfure, dont il faudrait étudier isolément la décomposition si l'on voulait réaliser une étude cinétique précise. Si l'on se limite à injecter du thiophène, les composés sulfurés intermédiaires précités sont adsorbés et leurs adsorptions respectives modifient l'expression de la vitesse de décomposition du thiophène de façon trop importante pour espérer la déterminer avec précision, d'autant plus qu'il est très difficile de doser les divers types de composés sulfurés présents à tout moment dans le mélange.

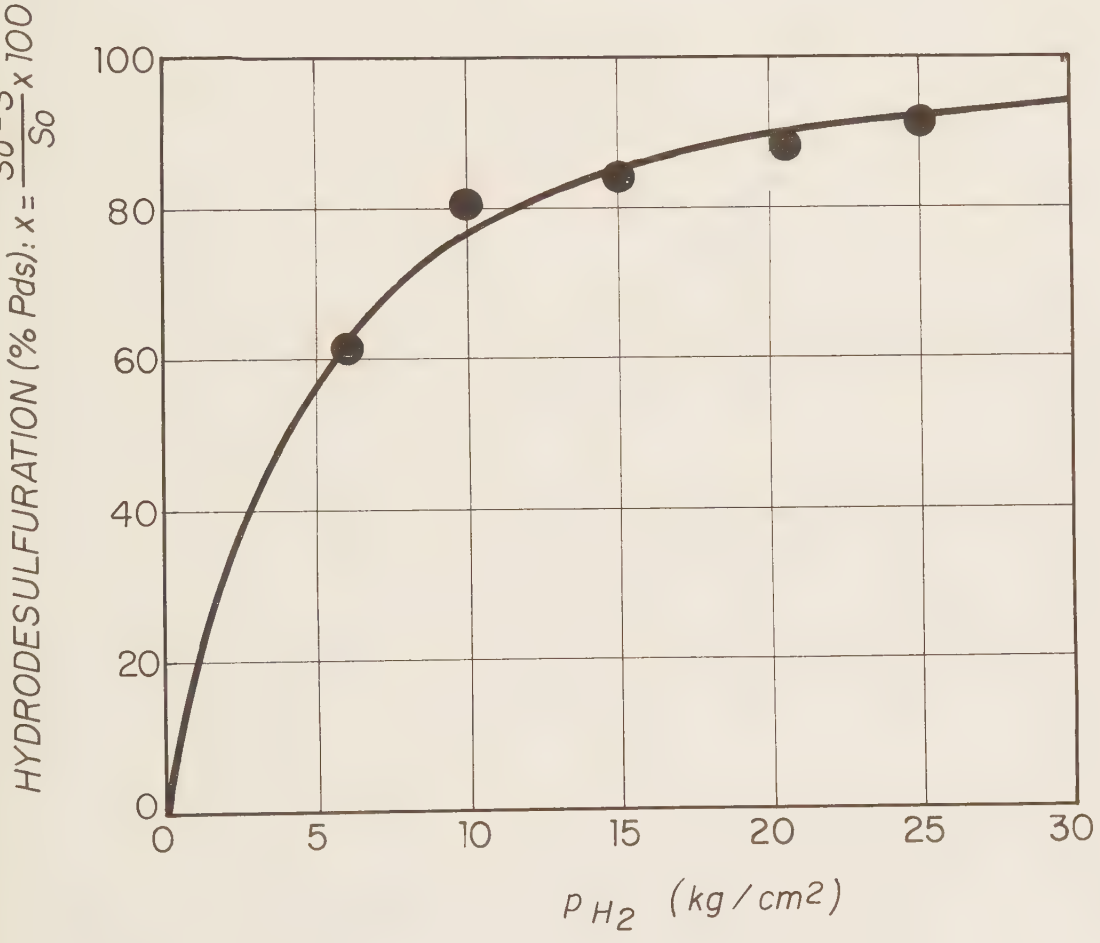
En conséquence, la transformation sera étudiée d'une façon globale, c'est-à-dire qu'on se limitera à exprimer la teneur en soufre autre que H_2S, à la sortie du réacteur , en fonction des diverses variables opératoires. La transformation en H_2S est également la seule qui importe industriellement.

IV - B. 1. Influence de la pression partielle d'hydrogène

Les résultats sont présentés dans la fig. N° 12; dans cette série d'essais, on a gardé constante la pression partielle de thiophène à l'entrée du lit catalytique, c'est-à-dire le temps de contact rapporté au thiophène.

HYDRODESULFURATION

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE L'HYDROGENE



PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE

L'hydrogène est remplacé progressivement par un diluant (n.heptane ou méthane)

On remarque qu'au-dessus de 15 kg, la pression partielle d'hydrogène n'a plus d'influence sensible.

IV - B.2. Influence du temps de contact

Le temps de contact sera défini par la formule

$$\Theta = \frac{W}{N_{Tho}}$$

W étant le poids de catalyseur mis en jeu exprimé en grammes et N_{Tho} étant le débit molaire par heure de thiophène à l'entrée du lit catalytique exprimé en moles.

Les résultats sont présentés dans les tableaux N° 13 et 14 ci-après. L'examen de ces résultats montre que l'apparition d'H_2S se déroule suivant un ordre apparent égal à l'unité puisque, dans le domaine des fortes conversions, la conversion ne dépend pas de la quantité initiale de composé sulfuré mise en oeuvre.

Il est intéressant de remarquer dans le tableau N° 13 que la vitesse de désulfuration dépend de la teneur et sans doute de la nature de l'oléfine présente dans le mélange. En présence de cyclooctène et de cyclohexène, la conversion est plus faible qu'en présence de cyclohexène seul, ce qui montre que le catalyseur est suffisamment couvert pour que l'on puisse observer une compétition dans l'adsorption.

TABLEAU N° 13

Influence de la concentration initiale
en thiophène sur le taux de désulfuration

Charge

Cyclohexène : 10 % en pds
Toluène : 40 % " "
n Heptane : 50 % " "
Cyclooctène : variable

+ Thiophène : variable

Conditions opératoires

T : 280 °C
P : 30 kg/cm^2
VVH : 4
H_2/HC : 2

N°	Oléfine % mole liq		Thiophène initial mg/kg	Soufre thiophénique initial mg/kg So	Teneur finale en soufre organique mg/kg S	$x = \frac{So-S}{So}$ % mole	$\Theta = \frac{W}{N_{Tho}}$
	Cyclohexène	Cyclooctène					
1	11,5	0	5000	1900	240	87,5	$1,85 \times 10^3$
2	11,5	0	2000	760	65	91,5	$4,62 \times 10^3$
3	11,5	0	500	190	16	91,5	$18,53 \times 10^3$
4	11,5	0	200	76	7	91,3	$46,28 \times 10^3$
5	11,5	11,5	5000	1900	750	60,5	$1,85 \times 10^3$
6	11,5	11,5	2000	760	250	67,0	$4,62 \times 10^3$

Sur le tableau N° 10 (IV-A. 3) on voit également que les composés intermédiaires apparaissant dans l'hydrotraitement du thiophène, conduisent à l'hydrogène sulfuré bien plus aisément que le thiophène lui-même ; à cet égard, les vitesses de décomposition du thiophane et du butyl mercaptan sont très voisines ; ceci a été confirmé par quelques essais réalisés sur un autre lot de catalyseurs partiellement désactivés. Les résultats de ces essais sont indiqués dans le tableau N° 14 ci -dessous.

TABLEAU N° 14

Comparaison des réactivités
de divers composés sulfurés

Charge

Cyclohexène : 10 % en pds
Cyclohexane : 30 % " "
Toluène : 40 % " "

Conditions opératoires

P : 30 kg/cm^2
VVH : 4
H_2/HC : 2

+ composés sulfurés

N°	Température	Nature du Soufre	Soufre initial (So) mg/kg	Soufre restant total (S) mg/kg	$x = \frac{S_o - S}{So}$ %	Soufre mercaptan S_{R-SH} mg/kg	S-S R-SH mg/kg
1	300	Thiophène	1900	115	94,0	27	88
2	300	Thiophane	1900	53	97,3	33	20
3	300	n-Butyl-mercaptan	1900	56	97,3	41	15
1	390	Thiophène	1900	16	99,3	—	—
2	390	Thiophane	1900	11	99,5	5	6
3	390	n. Butyl-mercaptan	1900	12	99,5	6	6

On retrouve également dans cette autre série d'essais des conversions très voisines pour le thiophane et le mercaptan avec des répartitions très voisines du soufre organique final entre soufre organique acide et non acide, le soufre non acide dans le cas de la décomposition du mercaptan a

été identifié comme étant du butyl-sulfure. A. RYBNIKOVA et Collaborateurs (38
et d'autres auteurs ont également mis en évidence le passage par l'intermédiaire:butyl-sulfure. Ces résultats indiqueraient donc que la décyclisation du thiophane en butylmercaptan serait rapide par rapport au craquage du mercaptan (ou du butyl-sulfure) conduisant à l'hydrogène sulfuré.

IV - B. 3. - Influence des composés non sulfurés

- Les oléfines

La nature de l'oléfine mise en oeuvre agit considérablement sur la vitesse de désulfuration. D'après le tableau N° 13 (IV-B. 2.) le cyclooctène semble bien plus fortement adsorbé sur le catalyseur que le cyclohexène : le taux de désulfuration passe de 90 à 65 % lorsqu'on ajoute au cyclohexène une quantité égale de cyclooctène

- L'heptane n. et le toluène (tableau N° 11 -IV-A. 4)

Lorsque l'on substitue progressivement l'heptane au toluène, on observe une variation de la conversion du soufre organique qui ne peut être expliquée sur la base des trois expériences réalisées ; il est cependant intéressant de remarquer que l'hydrodésulfuration s'effectue plus rapidement en présence de toluène qu'en présence de n. heptane, ceci étant intéressant pour certaines applications industrielles.

IV - B. 4. Influence de la température

Les résultats sont présentés dans le tableau N° 15 les conversion sont évidemment trop élevées dans notre série d'essais et le schéma réactionnel trop complexe pour analyser les résultats en termes d'énergie d'activation. Il est d'ailleurs probable que pour les hautes températures et les

TABLEAU N° 15

Influence de la température sur la désulfuration

Charge

Cyclohexène : 10 % en pds
Cyclohexane : 50 % " "
Toluène : 40 % " "
+ Thiophène : 5000 mg/kg
Soufre initial : 1900 mg/kg

Conditions opératoires

P totale : 30 kg/cm^2
pH_2 : 20,6 kg/cm^2
H_2/HC : 2
VVH : 4

N°	Température	Soufre restant total S(ppm)	$x = \frac{S_o - S}{S_o}$	Soufre restant S_1 = R - SH (acide)	Soufre restant S_2 = S - S_1 (non acide)
1	240	1440	0,24	170	1270
2	260	950	0,50	126	830
3	250	360	0,81	85	275
4	350	115	0,94	27	88
5	330	42	0,98	20	22
6	350	20	0,99	-	-
7	370	16	0 99	-	-
8	395	14	0,99	-	-

très fortes conversions, la diffusion des composés sulfurés devienne limitative du phénomène global. En effet, au-delà de 350 °C, la teneur en soufre organique varie très peu lorsque l'on augmente la température. Ce fait est

confirmé par les observations d'autres auteurs OSIPOV et GOLDSTEIJN[39] indiquant même une légère diminution de conversion à des températures de l'ordre de 460 °C, sur catalyseur Ni-W sulfurés/alumine. Signalons enfin que cette série d'essais a été réalisée avec un catalyseur partiellement désactivé par une utilisation de longue durée dans des conditions sévères.

A titre d'exemple, nous avons, dans ce cas particulier, décomposé le soufre final, en soufre organique acide et en soufre organique non acide.

IV - B.5. Influence du temps de contact (variation du débit total)

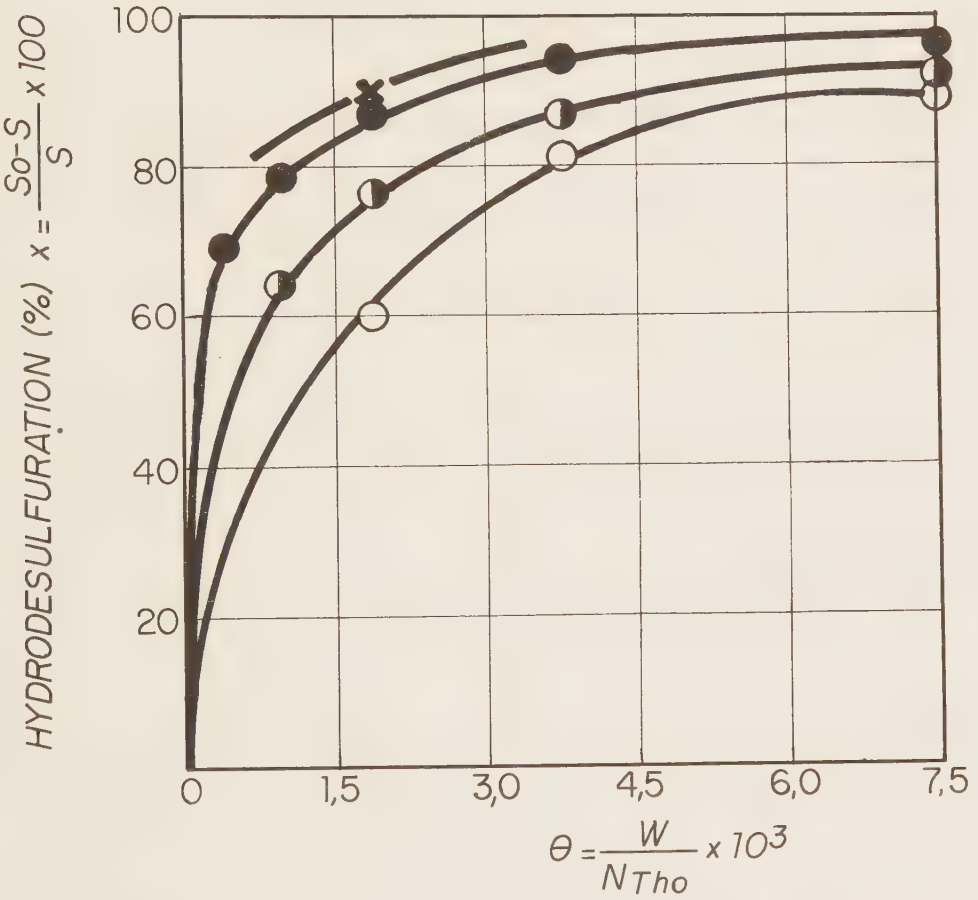
Les résultats les plus intéressants de cette série sont regroupés dans la fig. N° 13. Ce graphique montre l'influence du temps de contact sur la conversion. Il montre également l'influence de la présence d'oléfine sur la vitesse de transformation des composés sulfurés.

IV - B.6. Influence de la pression totale

Dans ces essais, la composition du mélange et le débit total molaire (composés organiques + hydrogène) restent constants. Les essais ont été réalisés à 300 °C avec le mélange réactionnel indiqué dans le tableau N° 12. (IV-A.7.) et les résultats sont représentés dans le fig. N° 14.

On voit qu'au-dessus de 30 kg/cm^2, la modification de la pression totale change très peu la conversion des composés sulfurés ; ceci peut s'interpréter en supposant qu'au-delà d'une certaine pression totale ou plus exactement d'une pression partielle de composés adsorbables, tout se passe comme si on atteint la saturation du catalyseur. Ce même fait est signalé par OSIPOV et GOLDSTEIJN[39], travaillant à la température de 340 °C avec une essence de craquage catalytique et sur catalyseur Al - Ni - W.

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT ET DES OLEFINES



X CYCLOHEXENE = 0 MOLE ; CATA NEUF T = 300°C

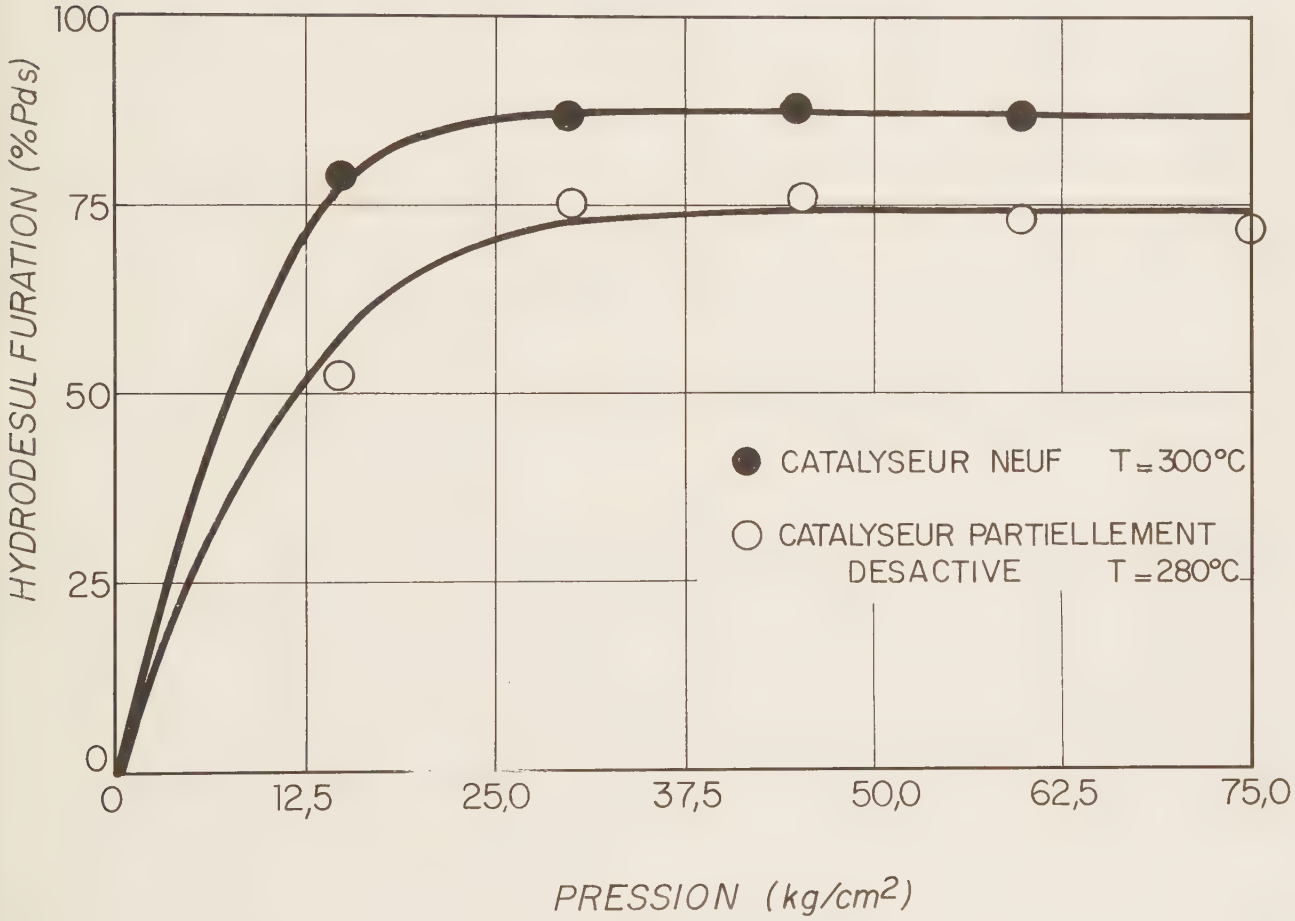
● CYCLOHEXENE = 0,112 MOLE ; CATA NEUF T = 300°C

◑ CYCLOHEXENE = 0,112 MOLE ; CATA USÉ T = 280°C

○ CYCLOHEXENE = 0,112 MOLE
CYCLOOCTENE = 0,112 MOLE
} CATA NEUF T = 300°C

Fig .14.

INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE SUR L'HYDROGENOLYSE DU THIOPHENE



CHAPITRE V

ETUDE CINETIQUE

HYDROGENATION DU TOLUENE
HYDROISOMERISATION DU CYCLOHEXANE

Catalyseur : HC - 362 ; Ni - W 20 : 80 imprégné sur alumine

V - A . HYDROGENATION DU TOLUENE

V - A.1. Influence de la pression partielle de toluène

Pour étudier l'influence de ce paramètre, les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes :

Le nombre total de moles y compris le nombre de moles d'hydrogène entrant dans le réacteur par unité de temps ont été maintenus constants d'un essai à l'autre ; la pression totale restant constante, il en résultait donc que la pression partielle d'hydrogène ainsi que la vitesse linéaire du mélange gazeux le long du réacteur restait constantes dans les limites de la précision expérimentale.

Le rapport des débits molaires $\frac{N_{H_2}}{N_t} = 10$ était tel que la pression partielle d'hydrogène puisse être considérée comme constante de l'entrée à la sortie du lit catalytique.

Pour faire varier la pression partielle de toluène à l'entrée du réacteur, on substituait progressivement d'un essai à l'autre le cyclohexane par le toluène dans le mélange liquide injecté.

Les essais d'hydrogénation du cyclohexène sur catalyseurs à base de silice avaient soulevé les difficultés que présentait l'emploi de composés organiques sulfurés comme agents de sulfuration du catalyseur ; la pression partielle d'H_2S variait continuellement le long du lit catalytique. C'est pourquoi dans le cas présent, le composé sulfuré injecté avec la charge liquide pour maintenir l'état initial de sulfuration du catalyseur était l'hydrogène sulfuré, à raison de 1700 mg par kg de charge liquide qui créait une pression partielle d'H_2S constante le long du lit catalytique.

Si on se réfère à la cinétique précédente, et en supposant comme pour l'oléfine un ordre 1 par rapport à l'aromatique adsorbé, l'équation de vitesse peut alors s'écrire :

$$V_s = \frac{k_2 b_t p_t \cdot b_{H_2} p_{H_2}}{\left(1 + b_t p_t + b_{H_2} p_{H_2} + b_p p_P + b_D p_D + b_{H_2S} p_{H_2S}\right)^2} \qquad (14)$$

b_t p_t étant respectivement le coefficient d'adsorption et la pression partielle du toluène, les autres termes restant les mêmes comme définis pour l'équation générale.

Compte tenu des résultats précédents, on sait que le toluène, l'hydrogène, les produits de la réaction et les diluants sont peu adsorbés. D'autre part dans notre série d'essai, p_{H_2} et p_{H_2S} sont maintenues constantes donc la formule se simplifie :

$$V_s = k' p_t = k' \frac{N_t}{NT} P \qquad (15)$$

où N_t et NT sont respectivement le débit molaire du toluène et le débit molaire total.

Pour un réacteur différentiel, comme pour cette série d'essais, où les conversions sont faibles,

$$V_s = \frac{N_t x}{W} \qquad (16)$$

La comparaison des formules (15) et (16) montre que la conversion doit rester constante quand on change le débit molaire du toluène, en maintenant toujours le débit molaire total constant soit :

$$x = \frac{k' W}{N_T} P(x : \text{indépendant de } N_t) \qquad (17)$$

Les résultats regroupés dans le tableau N° 16 confirment parfaitement cette hypothèse.

TABLEAU N° 16

Influence de la pression partielle de toluène
sur la vitesse d'hydrogénation
ordre par rapport au toluène

Charge

Débit liquide molaire :1,113 mole/h
(Toluène+Cyclohexane+n Heptane)
Débit d'hydrogène :2,226 mole/h
Soufre sous forme d'H_2S :1600 mg/kg

Conditions de marche

T : 320 °C
P : 60 kg/m^3
VVH : 6

N°	Mole de Cyclohexane + n Heptane/heure	Mole de Toluène par heure	Débit molaire par heure	Hydrogénation du Toluène %
1	1,063	0,050	1,113	12,00
2	1,013	0,100	1,113	12,30
3	0,963	0,150	1,113	12,20
4	0,862	0,251	1,113	12,20

V - A. 2. Influence de la pression partielle d'hydrogène

Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre pour étudier l'influence de la pression partielle de toluène. Cependant, la pression partielle de toluène p_{to} était maintenue constante, tandis que l'on faisait varier la pression partielle d'hydrogène d'un essai à l'autre en le substituant, mole pour mole, par du méthane ou de l'heptane n. De plus, dans tous les cas, le débit d'hydrogène à l'entrée du réacteur était assez élevé par rapport à la consommation due à l'hydrogénation du toluène pour que l'on puisse considérer chaque essai réalisé à une p_{H_2} constante sensiblement égale à celle appliquée à l'entrée du réacteur.

Les résultats sont présentés dans la fig. 15 où l'on a porté la conversion du toluène en fonction de la pression partielle d'hydrogène. Les résultats s'alignent sur une droite passant par l'origine montrant que la conversion

$$x = \frac{N_{to} - N_t}{N_{to}}$$

correspondant à un temps de contact W/N_{to} constant d'un essai à l'autre, est proportionnelle à la pression partielle d'hydrogène d'où

$$\frac{N_{to}\, x}{W} = k''_1 p_{H_2} \qquad (18)$$

Comme la conversion en toluène est assez faible dans les divers essais pour que $\frac{N_{to}\, x}{W}$ puisse être assimilé à la vitesse spécifique (diminution de molécules de toluène par unité de temps et par unité de masse catalytique)

$$V_s = K''_1 p H_2 \qquad (19)$$

L'ordre par rapport à l'hydrogène est donc bien égal à l'unité et l'hydrogène comme l'heptane et le méthane sont très peu adsorbés sur le catalyseur comparativement à l'H_2S.

V - A.3. Influence des composés sulfurés

Comme la comparaison des catalyseurs que nous envisageons doit être réalisée sur des mélanges contenant des composés sulfurés en particulier le thiophène, on a été amené à étudier l'influence excercée sur l'hydrogénation du toluène par le thiophène et ses produits de réaction : thiophane, butylmercaptan, dibutylsulfure et hydrogène sulfuré.

a) - Hydrogène sulfuré

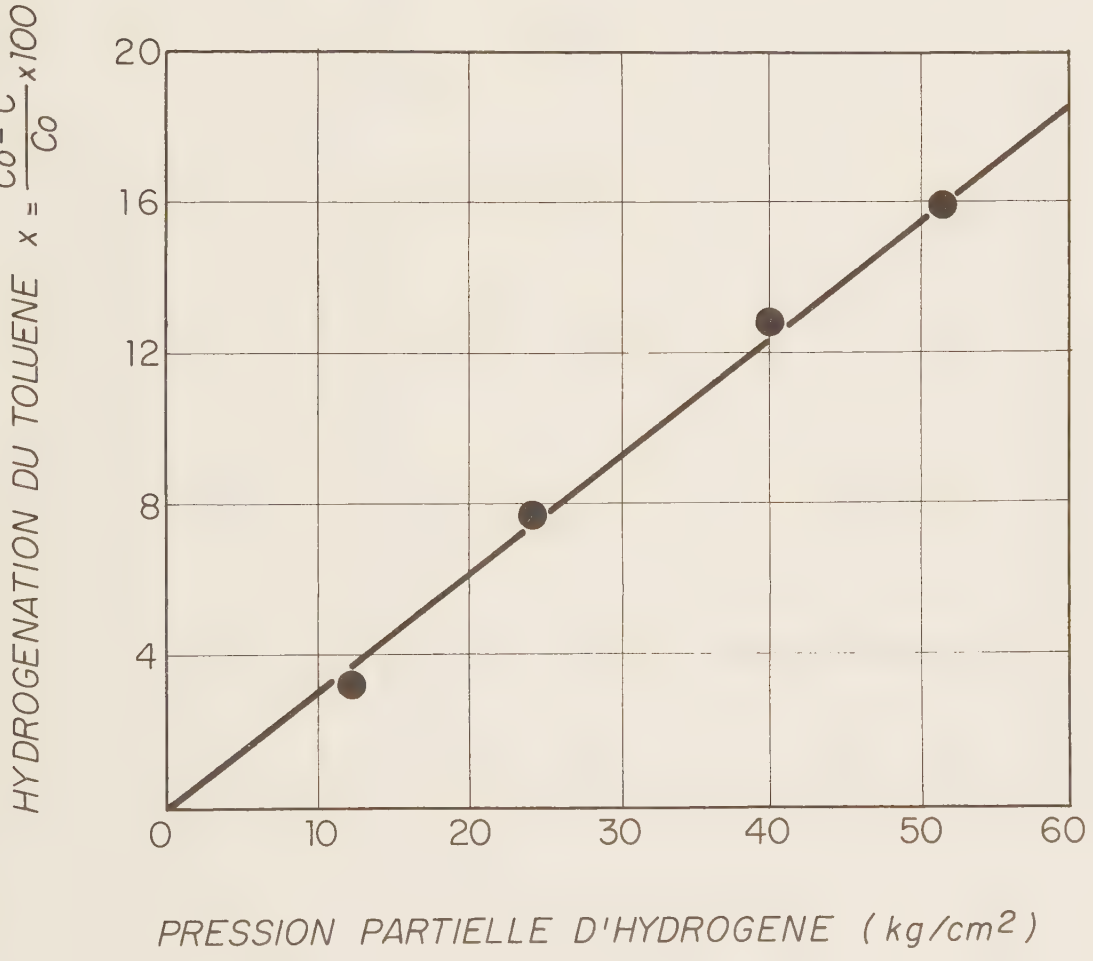
Les résultats obtenus en réalisant l'hydrogénation en présence d'hydrogène sulfuré sont résumés dans la fig. 16. On voit que l'hydrogène sulfuré a une très forte influence sur l'hydrogénation du toluène. Au-delà de 500 mg/kg l'activité diminue de façon moins marquée que ne peut expliquer une simple compétition dans l'adsorption interprétée suivant la formule de Langmuir Hinshelwood. En fait, comme le catalyseur a été préalablement sulfuré et que chaque point a été obtenu après qu'un régime stable ait été réalisé (pH_2S entrée = pH_2S sortie du réacteur), il faut croire que l'H_2S non seulement s'adsorbe sur le catalyseur sulfuré mais modifie la nature même du catalyseur. Cette non observance de la formule de Langmuir Hinshelwood se retrouvera d'ailleurs dans l'étude de l'hydrogénation en concurrence du benzène et du toluène et dans l'étude de l'influence des variations de la pression totale (voir V - A.9.).

b) - Thiophène et produits résultant de son hydrogénolyse

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau N° 17, on voit que thiophène, thiophane, butylmercaptan et dibutylsulfure ont sensiblement

Fig.15.

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE



INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE SULFURE

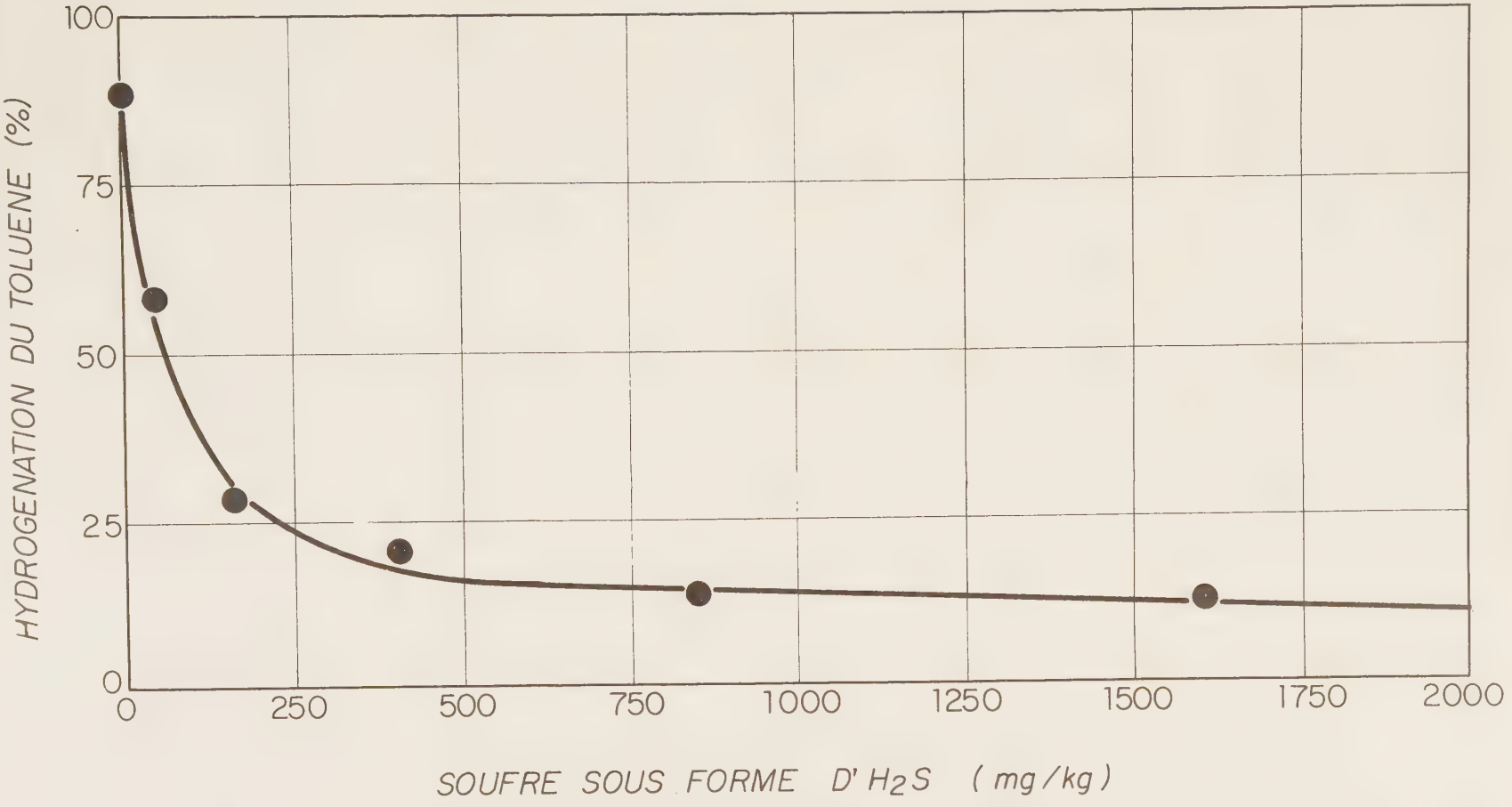


Fig.16.

la même influence sur l'hydrogénation du toluène ; leur action inhibitrice est cependant nettement inférieure à celle de l'hydrogène sulfuré, car il faut tenir compte du fait que dans chacun de ces essais, la teneur en H_2S passe de 0 à l'entrée du réacteur à plus de 820 mg/kg à la sortie : on mesure donc en fait une influence surperposée des divers composés sulfurés et de l'H_2S.

TABLEAU N° 17

Influence des divers composés sulfurés
sur l'hydrogénation du toluène et mise en régime de la réaction

Charge

Toluène : 20 % en Pds
Cyclohexane : 20 % " "
n. heptane : 60 % " "
+ composés sulfurés équivalents à 850mg/kg du soufre :

Conditions de marche

T : 320 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : 5
H_2/HC : 2

Composés sulfurés	Thiophène	Thiophane	n. Butyl Mercaptan	Di-Butyl sulfure	H_2S	Sans soufre
Hydrogénation du toluène	22,2	23,2	23,4	22,4	12,5	88,6

Tous ces points sont obtenus après obtention d'un régime stable à travers le lit catalytique ; un tel régime est très rapidement obtenu lorsque le catalyseur est déjà sulfuré : le tableau N° 18 illustre ce point particulier ; au bout de 4 heures de marche, après présulfuration le catalyseur peut etre considéré comme stable lorsque le débit d'injection de la charge correspond à une VVH globale de 5.

TABLEAU N° 18

Hydrogénation du Toluène (% conversion)

Temps h.	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	17.00
Sans Soufre	-	63,5	-	84,9	86,5	88,6	88,6
Avec Soufre	33,5	26,02	24,5	22,2	-	21,86	22,45

V - A.4. Influence des hydrocarbures saturés

Les résultats relatifs à l'influence des pressions partielles de toluène ou d'hydrogène ont permis, en outre de déterminer les ordres par rapport aux réactifs, de montrer que les hydrocarbures saturés mis en oeuvre à savoir l'heptane normal, le cyclohexane, le méthane, ainsi que le toluène étaient très peu adsorbés par rapport à l'hydrogène sulfuré.

V - A. 5. Influence du Cyclohexène

Les résultats sont présentés dans le tableau N° 19; on voit que, en présence de fortes teneurs initiales en thiophène, c'est-à-dire de fortes pressions partielles d'hydrogène sulfuré, l'oléfine ajoutée au mélange réagit rapidement mais ne change pas de façon sensible la vitesse d'hydrogénation du toluène ou la vitesse de désulfuration.

TABLEAU N° 19

Influence de l'oléfine sur l'hydrogénation du toluène et sur l'hydrodésulfuration

Charge par heure

Toluène : 0,23 mole
Cyclohexène : variable
n. Heptane : variable
+ Thiophène : 5000 mg/kg

Conditions opératoires

T : 320 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : 5
H_2/HC : 2

Cyclohexène mole/h	0,0630	0,1260	0,1890	0,2520
n. Heptane mole/h	0,8208	0,7578	0,6948	0,6318
Soufre restant (mg/kg)	6	5	5	6
Conversion du toluène (%)	14,0	14,5	14,5	15,4
Conversion du C_6H_{10} (%)	totale	totale	totale	totale

V - A.6. Influence de la température

Dans la fig. 17 sont reportés les résultats montrant l'influence de la température sur l'hydrogénation du toluène.

Dans ce graphique, pour se rapprocher de l'expression d'Arrhénius $k = k_o\, e^{-E/RT}$, nous avons porté log Vs ou log x,qui lui est proportionnel, en facteur de $\frac{1}{T}$. La pente de la droite obtenue permet d'obtenir non pas l'énergie d'activation vraie, mais un incrément thermique de 22,5 kcal/mol, traduisant l'influence simultanée de la température sur la constante de vitesse et les coefficients d'adsorption.

La première droite correspond à une série d'essais réalisée avec le cyclohexane comme solvant et le thiophène comme composé sulfuré ; la seconde droite représente une série d'essais où le solvant paraffinique était composé de 20 % pds de cyclohexane et de 60 % pds d'heptane normal et, où le composé sulfuré était le thiophène. Les deux droites sont parallèles pour les faibles conversions, les conversions étant plus importantes en présence de thiophène qu'en présence d'H_2S. Pour les températures élevées, la linéarité correspondant à la représentation logarithmique de l'expression d'Arrhénius n'est plus observée, et cela pour plusieurs raisons :

- la conversion n'est plus proportionnelle à la vitesse,
- la réaction inverse commence à se manifester,
- les phénomènes diffusionnels apparaissent.

ENERGIE D'ACTIVATION
DE L'HYDROGENATION DU TOLUENE

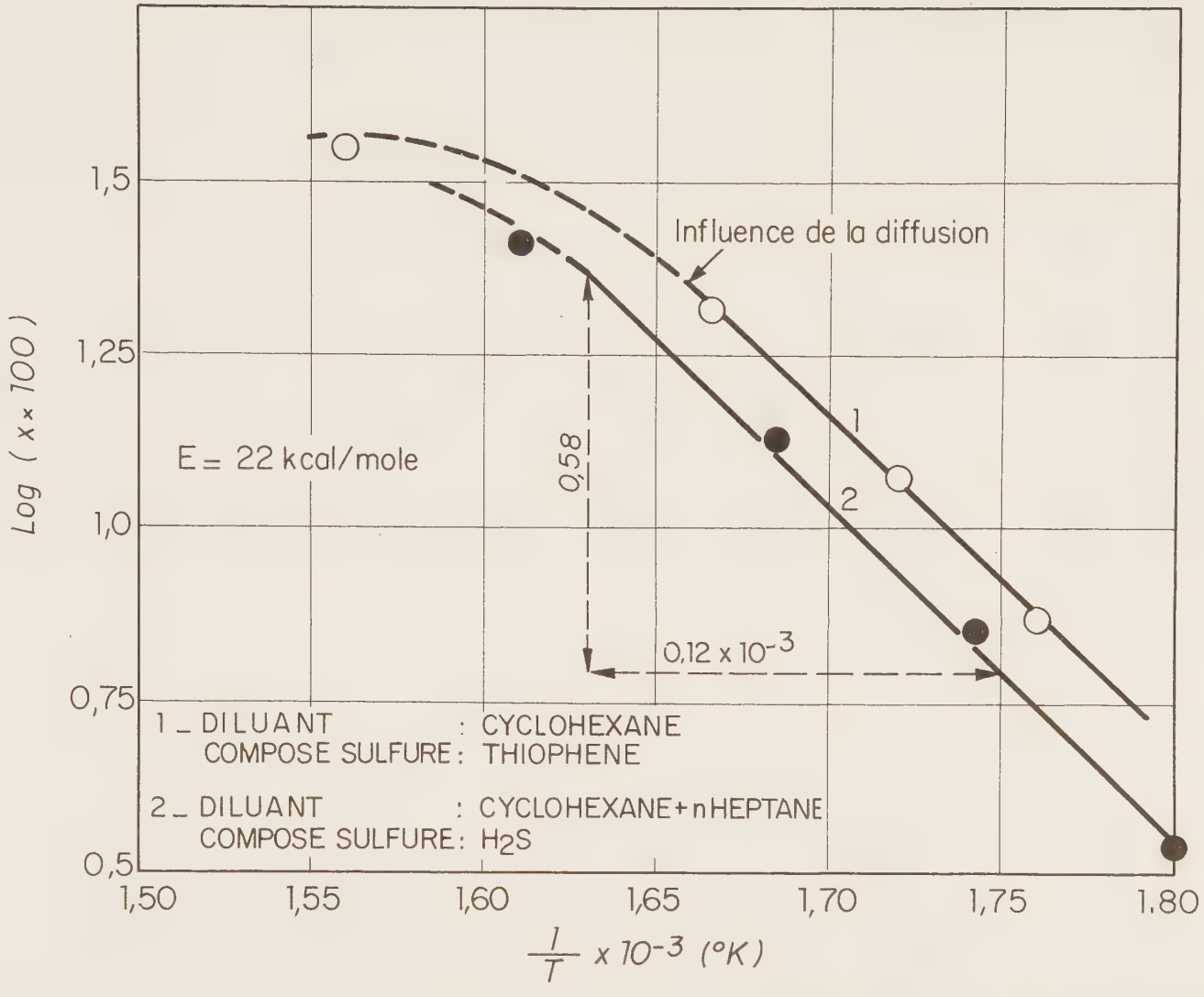


Fig. 17.

V - A.7. Hydrogénation compétitive de benzène et du toluène

Dans ces séries d'essais, benzène et toluène sont injectés simultanément dans le réacteur et l'on compare leurs vitesses d'hydrogénation respectives dans diverses conditions de température et en présence de divers composés sulfurés.

En supposant un ordre égal à l'unité pour chacun des deux réactifs, la comparaison des deux vitesses de réaction conduit à l'expression suivante :

$$\frac{k_t b_t}{k_b b_b} = \frac{\log_e \left(\frac{po}{p_s}\right)_t}{\log_e \left(\frac{p_o'}{p_s'}\right)_b} \qquad (20)$$

ou encore :

$$\frac{k_t b_t}{k_b b_b} = \frac{\log_e \left(\frac{No}{N_s}\right)_t}{\log_e \left(\frac{No'}{N_s'}\right)_b} \qquad (21)$$

ou $k_t b_t$ et $k_b b_b$ sont respectivement les réactivités du toluène et du benzène et les termes p_o et p_s, p'_o et p'_s représentent les pressions partielles de toluène et de benzène à l'entrée et à la sortie du réacteur et N_o, N_s, N'_o, N'_s les débits molaires de ces réactifs également à l'entrée et à la sortie du réacteur. Explicitée en termes de conversion, l'expression précédente peut encore s'écrire :

$$\frac{k_t b_t}{k_b b_b} = \frac{\log_e \left(\frac{1}{1 - x_t}\right)}{\log_e \left(\frac{1}{1 - x_b}\right)} \qquad (22)$$

Le tableau N° 20 donne quelques résultats obtenus à 320 °C en absence du soufre et en présence du soufre sous forme d'H_2S.

TABLEAU N° 20

Hydrogénation compétitive du Toluène et du Benzène en présence d'H_2S comme composé sulfuré

Charge

Toluène : 8,33 % pds
Benzène : 8,33 " "
n. Heptane : 83,33 " "
+ soufre sous forme d'H_2S : variable

Conditions de marche

T : 320 °C
P : 60 kg/cm
VVH : variable
H_2/hydrocarbures : 2

N°	Soufre mg/kg	VVH	Conversion du toluène x_t	Conversion du benzène x_b	$\log\left(\frac{1}{1-x_t}\right)$	$\log\left(\frac{1}{1-x_b}\right)$	$\frac{k_t\ b_t}{k_b\ b_b}$
1	0	8	0,82	0,61	0,744	0,40	1,85
2	1000	8	0,07	0,032	0,032	0,0148	2,16
3	1000	4	0,113	0,055	0,0522	0,024	2,18

On voit qu'en présence de 1000 mg/kg d'H_2S dans la charge liquide, le rapport des réactivités est égal à 2,2 ; ce qui recoupe le résultat signalé par A. V. LOZOVOY et S. A. SENYAVIN[29]. Sur catalyseur sulfuré, mais en absence d'H_2S dans la charge, ce rapport n'est que de 1,85 ; ce qui peut s'expliquer par un changement dans la nature des agents actifs.

Le tableau N° 21 donne d'autres résultats immédiatement utilisables dans un but industriel. Cette série d'essais a été réalisée en présence de thiophène comme agent de sulfuration mais à 390 °C au lieu de 320 °C.

Comme à cette température commence à intervenir la réaction inverse, la formule permettant d'expliciter les résultats devient,

$$\frac{k_t\, b_t}{k_b\, b_b} = \frac{x_{e_t} \log_e \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)_t}{x_{e_b} \log_e \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)_b} \qquad (23)$$

ou x_e représente la conversion maximum thermodynamiquement possible, dans ces conditions opératoires : $x_e = 0,923$ pour le benzène et $x_e = 0,855$ pour le toluène ainsi qu'il est calculé en annexe II.

TABLEAU N° 21

Hydrogénation compétitive du Toluène et du Benzène
en présence du thiophène comme composé sulfuré

Charge

Toluène : 8,33 % pds
Benzène : 8,33 " "
n. Heptane : 83,33 " "
Thiopène : variable

Conditions de marche

T : 390 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : variable
H_2/Hydrocarbures : 2

x_e Toluène = 0,855 x_e Benzène = 0,923

N°	VVH	Thiophène mg/kg	Conversion du toluène x_t	Conversion du benzène x_b	$\log\left(\frac{x_e}{x_e - x}\right)$	$\log\left(\frac{x_e}{x_e - x}\right)$	$\frac{k_t\, b_t}{k_b\, b_b}$
1	4	166	0,760	0,768	0,954	0,726	1,21
2	4	830	0,743	0,655	0,832	0,536	1,44
3	4	1660	0,674	0,604	0,624	0,451	1,28
4	4	2900	0,605	0,586	0,534	0,378	1,31
5	2	4000	0,530	0,507	0,420	0,346	1,13
6	4	4000	0,460	0,410	0,336	0,255	1,22
7	8	4000	0,343	0,258	0,222	0,142	1,44

Il faut tout d'abord remarquer que, à 390 °C comme à 320 °C, les réactions se déroulent suivant un ordre apparent par rapport aux aromatiques, égal à l'unité. On voit que dans ces conditions le rapport n'est plus que de 1, 3 . Cette différence avec les résultats obtenus à 320 °C ne peut être imputée à la présence de thiophène dans un cas et à celle d'hydrogène sulfuré dans l'autre puisqu'en absence de composés sulfurés à 320 °C on a toujours un rapport voisin de 2. Il est plus probable que cette évolution du rapport de 2 à 1,3 doit être imputé à l'intervention de la diffusion partiellement limitative de la vitesse de réaction comme le montre le diagramme d'Arrhénius précédemment cité (voir fig.17).

Cette variation importante du rapport des réactivités, pour deux réactions aussi voisines que les hydrogénations du benzène et du toluène, est assez étonnante. Il est d'ailleurs à remarquer que sur ce catalyseur sulfuré à base de nickel-tungstène, l'échelle des réactivités varie en sens inverse de celles qu donnent les catalyseurs à base de nickel métallique [29].

Les tableaux N° 20 et 21 donnent également un aperçu de l'inhibition exercée par le thiophène sur la vitesse d'hydrogénation des aromatiques. Les conversions des aromatiques décroissent d'un facteur de 10 sur ce type de catalyseurs sulfurés lorsque la teneur de la charge liquide en hydrogène sulfuré passe de zéro à 1000 mg/kg.

V - A.8. Influence du temps de contact

Lorsque la VVH globale change, à pression totale constante, la pression partielle d'H_2S reste constante. En première approximation, il en est de même pour la pression partielle d'hydrogène puisqu'il est en large excès.

L'expression générale de vitesse (14) donc peut s'écrire :

$$V_s = \frac{k_2\, b_t\, p_t \cdot b_{H_2}\, p_{H_2}}{\left(1 + b_{H_2S} p_{H_2S}\right)^2} \qquad (24)$$

ou $$V_s = k'\, p_t = \frac{N_{T_o}\, dx}{dW}$$

ou encore $$\frac{dW}{N_{T_o}} = \frac{dx}{k' p_t} = \frac{dx}{k'(1-x)\, P}$$

d'ou on peut tirer en intégrant

$$\Theta = \frac{W}{N_{T_o}} = - \frac{\log_e (1-x)}{k'P}$$

$$k'' = \frac{1}{\Theta} \log \left(\frac{1}{1-x}\right) \qquad (25)$$

N_{T_o} étant le débit molaire totale et Θ le temps du contact, et k'' une constante.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau N° 22.

TABLEAU N° 22

Influence du temps de contact global

Charge		Conditions de marche	
Toluène	: 20 % pds	T :	: 320 °C
Cyclohexane	: 20 " "	P	: 60 kg/cm^2
n. Heptane	: 60 " "	VVH	: variable
+ Soufre sous forme d'H_2S	: 850 mg/kg	H_2/Hydrocarbures	: 2

Poids du catalyseur = 18 g.

N°	Débit molaire par heure N_{T_o}	$\Theta = \frac{W}{N_{T_o}}$	Conversion x	$\log \frac{1}{1-x}$	k''
1	0,2226	80,86	0,395	0,220	0,0027
2	0,5563	32,36	0,195	0,094	0,0029
3	1,1130	16,17	0,114	0,053	0,0032
4	1,7808	10,11	0,072	0,032	0,0031

Dans le tableau N° 22,la première ligne donne le nombre des moles totales entrant dans le réacteur N_{T_o}, la seconde le temps de contact $\frac{W}{N_{T_o}}$, la troisième, la conversion de toluène x, et la cinquième donne la constante k, ainsi qu'elle est définie dans la précédente formule. On voit que la valeur de k reste voisine de 30×10^{-4} montrant ainsi que l'équation de vitesse présumée peut représenter convenablement l'évolution de phénomène.

V - A.9 . Influence de la pression totale

Deux séries de deux essais ont été réalisés pour voir l'influence de la pression totale : dans les deux premiers essais, la charge contenait 1950 mg/d'H_2S/kg et dans les deux derniers 1488 mg/kg. Le point à 60 kg correspondant à 1060 mg/kg d'H_2S obtenu au cours d'autres séries d'essais est également présenté ; si on reprend l'expression générale de vitesse (14) on a :

$$V_s \quad N_t \frac{dx}{dW} = \frac{k_2 b_t p_t \; b_{H_2} \; p_{H_2}}{\left(1 + b_{H_2S} \, p_{H_2S}\right)^2}$$

Comme le montre le tableau N° 23, la conversion, dans ces séries d'essais, est assez peu poussée et ne justifie pas l'utilisation de l'expression intégrée

$$\text{d'où} \qquad N_t \frac{x}{W} = \frac{K'_2 \dfrac{N_t}{N_{T_o}} P \cdot \dfrac{N_{H_2}}{N_{T_o}} P}{\left(1 + \dfrac{b_{H_2S} \; N_{H_2S}}{N_{T_o}} P\right)^2}$$

$$\text{ou} \qquad x = \frac{K''_2 \, P^2}{\left(N_{T_o} + b_{H_2S} \, N_{H_2S} \, P\right)^2} \qquad (26)$$

La formule N° 26 montre que la conversion doit augmenter avec l'augmentation de la pression totale. Ceci est confirmé expérimentalement ainsi que le montrent les résultats du tableau N° 23.

TABLEAU N° 23

Influence de la pression totale

Charge		Conditions de marche	
Toluène	: 20 % pds	T	: 320 °C
Cyclohexane	: 20 " "	P	: variable
n. Heptane	: 60 " "	VVH	: 5
+ Soufre sous forme d'H_2S		H_2/Hydrocarbures	: 2

N°	Pression totale	H_2S mg/kg	Conversion x
1	15	1950	0,015
2	30	1950	0,031
3	45	1488	0,061
4	60	1060	0,114
5	75	1488	0,110

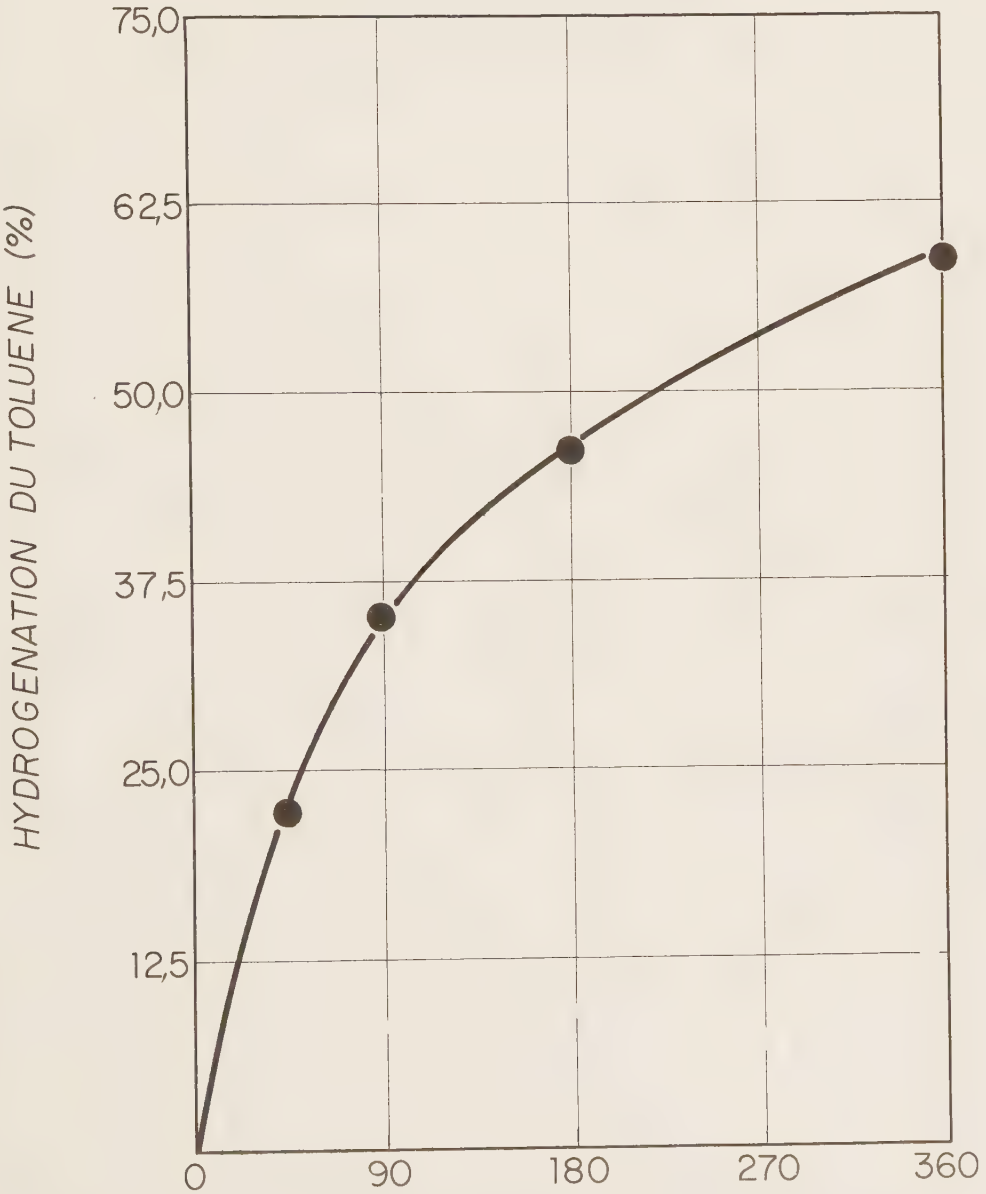
V - A. 10. Influence du débit molaire du toluène sans changer les moles totales entrant dans le réacteur

Des objectifs industriels nous ont amené à réaliser une série d'essais à 390 °C ; les résultats, difficiles à interpréter à cause de l'intervention de la réaction inverse méritent cependant d'être présentés.

Le tableau N° 24 présente les résultats obtenus à 390 °C lorsqu'on fait varier le débit molaire de toluène sans changer le débit total à l'entrée du réacteur.

Fig.18.

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT



$$\theta = \frac{W}{N_t} = \frac{\text{POIDS DU CATALYSEUR (GRAMMES)}}{\text{NOMBRE DE MOLE DU TOLUENE/H}}$$

La fig. N° 18 présente les résultats obtenus lorsqu'on fait varier la vitesse spatiale globale à l'entrée du réacteur.

TABLEAU N° 24

Influence du débit molaire du toluène

Charge

Cyclohexane
+ Toluène
+ Thiophène = 5000 mg/kg

Conditions de marche

T : 390 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : 4

N°	Toluène		Cyclohexane		Hydrogénation du Toluène	Isomérisation	Soufre restant ppm
	% Pds	% Mole	% Pds	% mole			
1	10,0	9,3	90,0	90,7	40,0	1,70	5
2	20,0	18,6	80,0	81,4	35,8	0,65	7
3	39,3	37,2	60,7	62,8	32,0	0,95	6
4	76,0	74,4	24,0	25,6	26,8	0,78	5

V - B ISOMERISATION

Compte tenu de l'étude complète réalisée par I.I. LEVITSKII et MG. GONIKBERG [35] sur l'isomérisation du cyclohexane catalysé par WS_2, nous nous sommes limités à un nombre d'essais restreint, en vue seulement de contrôler, que nos catalyseurs préparés par imprégnation d'un support aluminique ont un comportement similaire à celui du WS_2 massique. Le catalyseur choisi pour ces essais est le Ni-W sur alumine, mis en oeuvre pour l'étude cinétique relative à l'hydrogénation du toluène.

V - B.1. Influence de la pression partielle de cyclohexane

Pour étudier l'influence de la pression partielle de ce réactif on l'a progressivement dilué par du n. hexane, de manière à garder constants, le débit molaire total, la vitesse linéaire, la pression partielle d'hydrogène et celle d'hydrogène sulfuré. Les résultats sont présentés dans le tableau N° 25. Pour ces trois essais, on peut estimer que le réacteur fonctionnait en système différentiel, c'est-à-dire à vitesse constante le long du réacteur.

$$V_s W = x N_c$$

N_c étant le débit molaire du cyclohexane.

Pour un ordre égal à l'unité on a

$$xN_c = k'p_c = k' \frac{N_c}{N_T} P \qquad (27)$$

ou encore $$x = \frac{k''}{N_T}$$, (donc x est bien indépendant de N_c.) (28)

TABLEAU N° 25

Influence du débit molaire du cyclohexane

Charge

Cyclohexane : variable
n. Hexane : variable
+ soufre sous forme d'H_2S : 1000 mg/kg

Conditions opératoires

T : 390 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : 4
H_2/Hydrocarbures : 2

N°	Nombre de moles de Cyclohexane N_c	Nombre de moles de n. Heptane N_H	Méthylcyclo-pentane x_{mcp} %	Benzène produit x_b %
1	1,11	0	12,0	1,08
2	0,832	0,278	11,7	1,18
3	0,555	0,555	10,1	1,06

Effectivement, dans le cas présent la conversion reste quasi constante lorsque varie N_c ; l'ordre par rapport au cyclohexane est donc voisin de l'unité, si l'on admet que les deux hydrocarbures en C_6 ont des coefficients d'adsorption voisins ; on voit de même que la conversion en benzène reste constante lorsque varie N_c.

Ces résultats sont qualitativement confirmés par une autre série d'essais réalisés à même température et même pression totale, mais où l'on fait varier le débit total N_T en gardant constante la composition du mélange. Les résultats sont présentés dans le tableau N° 26 ci-dessous.

TABLEAU N° 26

Isomérisation du Cyclohexane

Charge

Toluène : 6,2 % moles
Cyclohexane : 27,1 " "
Hydrogène : 66,7 " "
+ Thiophène : 5000 mg/kg

Conditions de marche

T : 390 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : variable
H_2/Hydrocarbures : 2

N°	VVH	Nombre de moles Toluène par heure	Nombre de moles Cyclohexane par heure	Méthylcyclo-pentane % x.100	N_c x.100
1	1	0,0517	0,2266	16,5	3,74
2	2	0,1034	0,4532	8,7	3,94
3	4	0,2067	0,9063	3,6	3,30
4	8	0,4134	1,8126	1,7	3,10

Remarquons que dans cette série d'essais, les vitesses sont plus faibles qu'en absence de toluène, ce qui peut s'expliquer par inhibition des sites acides responsables de l'isomérisation, par le toluène relativement plus basique que les paraffines.

V - B.2. Influence de la pression partielle d'hydrogène

Les résultats sont présentés dans le tableau N° 27. L'accroissement de la pression partielle d'hydrogène provoque une légère diminution de la vitesse d'isomérisation et également de la vitesse d'apparition du benzène en ce qui concerne l'isomérisation, les résultats sont conformes aux travaux de LEVITSKII et GONIKBERG précédemment mentionnés.

TABLEAU N° 27

Influence de la pression partielle d'hydrogène

Charge

Cyclohexane : 100 %
+ Thiophène : 5000 mg/kg

Conditions de marche

T : 390 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : 4
H_2/Hydrocarbures : variable

Pression partielle d'hydrogène kg/cm^2	40	24	12
Conversion x (m cp %)	11,1	12,25	13,85

V - B.3. Influence de la pression partielle d'hydrogène sulfuré

Les résultats sont présentés dans le tableau N° 28.

L'H_2S a peu d'influence sur la conversion en méthylcyclopentane mais son effet est nettement plus marquée sur l'apparition du benzène, le soufre intervenant spécialement sur l'activité de la fonction hydrogénante-déshydrogénante, ceci laisserait supposer, que la déshydrogénation en oléfine intermédiaire, n'impose pas son allure au phénomène global mais que ce sont les vitesses de transformation en méthylcyclopentane d'une part, et en benzène d'autre part qui sont limitatives de la transformation globale. Une telle cinétique est couramment observée sur catalyseur du type platine déposé sur support acide[46] ; l'H_2S n'a que peu d'influence sur la vitesse d'isomérisation.

TABLEAU N° 28

Influence du Soufre sous forme d'H_2S

Charge

Cyclohexane : 100 %

+ soufre sous forme d'H_2S : variable

Conditions de marche

T : 390 °C

P : 60 kg/cm^2

VVH : 4

H_2/Hydrocarbures : 2

N°	Soufre mg/kg	Méthylcyclopentane $x_{mcp} . 100$	Benzène $x_b . 100$
1	0	15,35	3,05
2	86	15,75	2,50
3	259	14,00	2,05
4	1117	12,08	1,05

V - B.4. Energie d'activation

Elle a été déterminée sur un mélange de 80 % en volume de cyclo-C_6H_{12} et 20 % de toluène ; elle est voisine de 40 kcal/mole.

CHAPITRE VI

HYDROGENOLYSE DES COMPOSES AZOTES

VI - A - HYDRODEAZOTATION

Hydrogénolyse de la quinoléine

La plupart des composés azotés rencontrés dans les coupes pétrolières sont du type pyridine quinoléine, hydroquinoléines et homologues R. T. MOORE et Coll.[41] on démontré que parmi ces divers composés, la pyridine et la quinoléine sont ceux qui se prêtent le plus quantitativement à la méthode de dosage rapide par l'acide perchlorique (voir annexe I). Selon R.A. FLINN et Coll.[42], la quinoléine est plus réfractaire à l hydrogénolyse que la pyridine ; c'est pourquoi nous avons choisi la quinoléine pour la comparaison de l'activité déazotante des catalyseurs, la pyridine étant toujours complètement transformée dans les conditions opératoires utilisées, de même que le pyrrole et l'indole ainsi que l'on montré une série d'essais préliminaires.

Comme la cinétique de l'hydrogénolyse de la quinoléine est largement décrite dans la littérature[8], nous n'avons pas jugé utile de reprendre cette étude sur nos catalyseurs ; nous nous sommes donc limités, dans le cas de la

quinoléine, à ne comparer que l'activité déazotante des familles de catalyseurs (voir tableau N° 36).

Cependant, comme la plupart de nos catalyseurs possèdent une fonction acide, sensible à la présence de composés basiques, en particulier l'ammoniac, nous avons, parallèlement réalisé une série d'essais pour étudier l'influence de ces composés sur les activités hydroisomérisantes, hydrodésulfurantes et hydrogénantes de catalyseurs caractéristiques des familles étudiées. Le composé basique idéal eut été l'ammoniac, mais il est difficile à mettre en oeuvre de façon reproductible ; en conséquence, nous avons préféré utiliser la pyridine qui se décompose rapidement et totalement dans les conditions opératoires mises en oeuvre. Les résultats qualitatifs obtenus sont présentés ci-après.

VI - B - INFLUENCE DES COMPOSES AZOTES BASIQUES

VI - B .1 . Catalyseur à base de Silice

Le catalyseur à base de silice mis en oeuvre , HT-442 ; Ni-W: 25-75, pour l'étude de l'hydrogénation des oléfines et de l'hydrodésulfuration ne manifestait aucune activité acide : l'isomérisation était en effet nulle. Sur ce type de catalyseur la pyridine ou les produits basiques provenant de sa décomposition dont l'ammoniac, n'ont que peu d'effet comme le montre le tableau 29.

TABLEAU N° 29

Cata : HT - 442 Ni - W 25 : 75 sur silice *

Charge		Conditions de marche	
Cyclohexène	: 10 %	T	: 360 °C
Cyclohexane	: 40 %	P	: 60 kg/cm^2
Toluène	: 50 %	VVH	: 2
Thiophène	: 5 000 mg/kg	H_2/HC	: 2
+ azote sous forme de pyridine		cata	: 30 cc

N°	Quantité d'azote mg/kg	Hydrogénation des aromatiques %	Hydrogénation des oléfines %	Soufre restant mg/kg	Hydrodésulfuration %	Azote restant mg/kg (basique)	Hydrodéazotation %
1	0	7,5	98,6	41	98,0	-	-
2	50	6,9	98,0	43	98,0	0,56	99
3	100	6,25	97,6	50	97,5	1,61	98,4
4	400	6,10	97,6	-	-	6,86	98,3

*Ce catalyseur a été choisi parce que c'est le seul qui hydrogène suffisamment les aromatiques, (jusque 7,5 %), pour pouvoir étudier l'influence de l'azote sur ce type d'activité hydrogénante.

On remarque que l'hydrogénation des oléfines et l'hydrodésulfuration ne diminuent que très lentement lorsque croît la pression partielle de composés azotés.

VI - B.2. Catalyseur à base d'alumine

L'effet de la pyridine ou les produits provenant de sa décomposition est bien plus marqué sur le catalyseur HC-345, Co-Mo 20 : 80 à base d'alumine ainsi que le montrent les résultats du tableau 30 traduits par les courbes de la fig. 19.

TABLEAU N° 30

Cata : HC - 345 ; Co - Mo - 20 : 80 sur Alumine

Charge

Toluène : 40 %
Cyclohexène : 10 %
Cyclohexane : 50 %
Thiophène : 5000 mg/kg
Azote : 0 à 2000 mg/kg
(sous forme de pyridine)

Conditions de marche

T : 350 °C
P : 60 kg/cm^2
VVH : 2
H_2/hydrocarbures : 2

N°	Azote dans la charge %	Isomérisation %	Hydrogénation des aromatiques %	Hydrogénation des oléfines %	Azote restant basique (mg/kg)	HDA Hydrodéazotation	Soufre restant mg/kg	HDS Hydrodésulfuration %
1	0	2,42	15,75	100	0	complète	11	99,4
2	50	0 666	17,75	100	1	"	90	95,5
3	200	0,333	17,00	100	1	"	177	91,1
4	500	0,200	14,40	100	-	"	208	89,6
5	1000	0,180	11,50	100	1	"	-	-
6	2000	0,170	9,50	100	1	"	110	89,5

INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE SUR LES DIVERSES REACTIONS

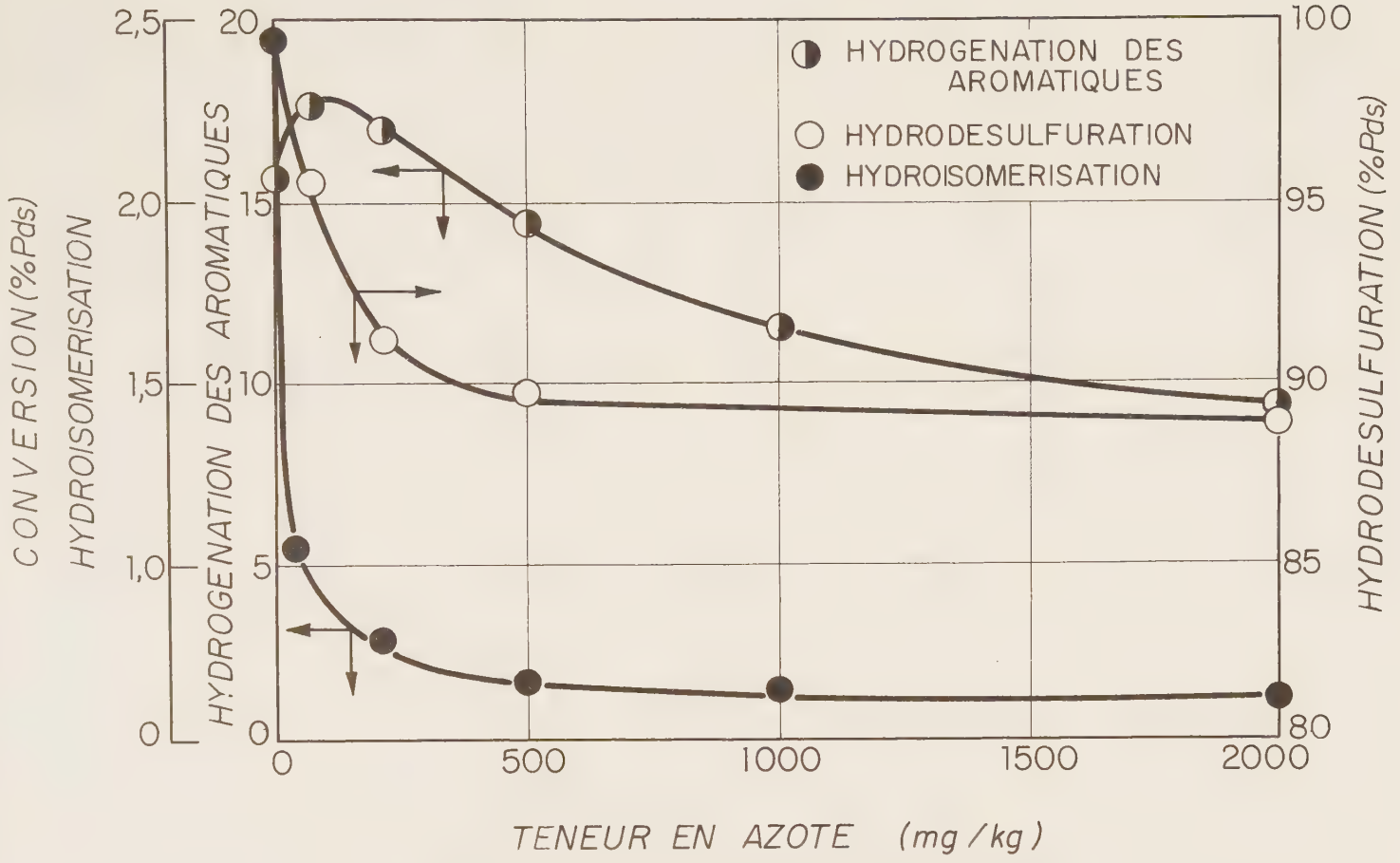


Fig. 19.

L'isomérisation diminue rapidement jusqu'à atteindre un palier dès que la teneur en azote de la charge est supérieure à 500 mg/kg ; l'hydrodésulfuration décroît également jusqu'à un palier dès que la teneur en azote atteint la valeur précédente. La conversion des aromatiques, par contre, passe par un maximum avant de décroître régulièrement avec la teneur en azote : la présence de ce maximum pour l'activité hydrogénante a été depuis confirmée par une série d'essais effectués avec un autre catalyseur (à base de Ni et W) et en absence de cyclohexène tableau 31.

TABLEAU N° 31

Catalyseur Ni - W - 60 - 40 sur alumine

Charge

Toluène	: 20 %
Cyclohexane	: 80 %
Thiophène	: 5000 ppm.
+ azote sous forme de pyridine	: variable

Conditions opératoires

T	: 350 °C
P	: 60 kg/cm^2
VVH	: 2
Hydrogène/ hydrocarbures	: 2

N°	Teneur en pyridine dans la charge %	Méthyl-cyclopentane % *	Méthyl-cyclohexane % *	Isomérisation %	Hydrogénation des aromatiques %
1	0	4,85	2,9	6,1	14,5
2	0,03	3,52	3,6	4,4	18,0
3	0,10	0,46	4,0	0,6	20,0
4	0,30	0,10	2,56	0,12	12,8

* Les chiffres de ces deux colonnes représentent le pourcentage en poids de méthylcyclopentane et méthylcyclohexane dnas la recette.

VI - B . 3. Catalyseur à base de Silice Alumine

Les résultats obtenus avec le catalyseur HT - 540 Co - Mo ; 70 : 30, sur support silico - aluminique sont représentés dans la Fig. 20; les effets observés sont assez comparables à ceux que l'on a pu obtenir sur catalyseur à base d'alumine : l'activité isomérisante décroît plus rapidement que sur alumine pour atteindre, dans ce cas, une valeur nulle dès que la teneur en azote de la charge atteint 500 mg/kg. Parallèlement, l'activité désulfurante décroît régulièrement de même que l'activité hydrogénante ; on n'observe pas, dans le cas où le support est la silice alumine, le maximum obtenu lorsque le support est l'alumine.

INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE ORGANIQUE

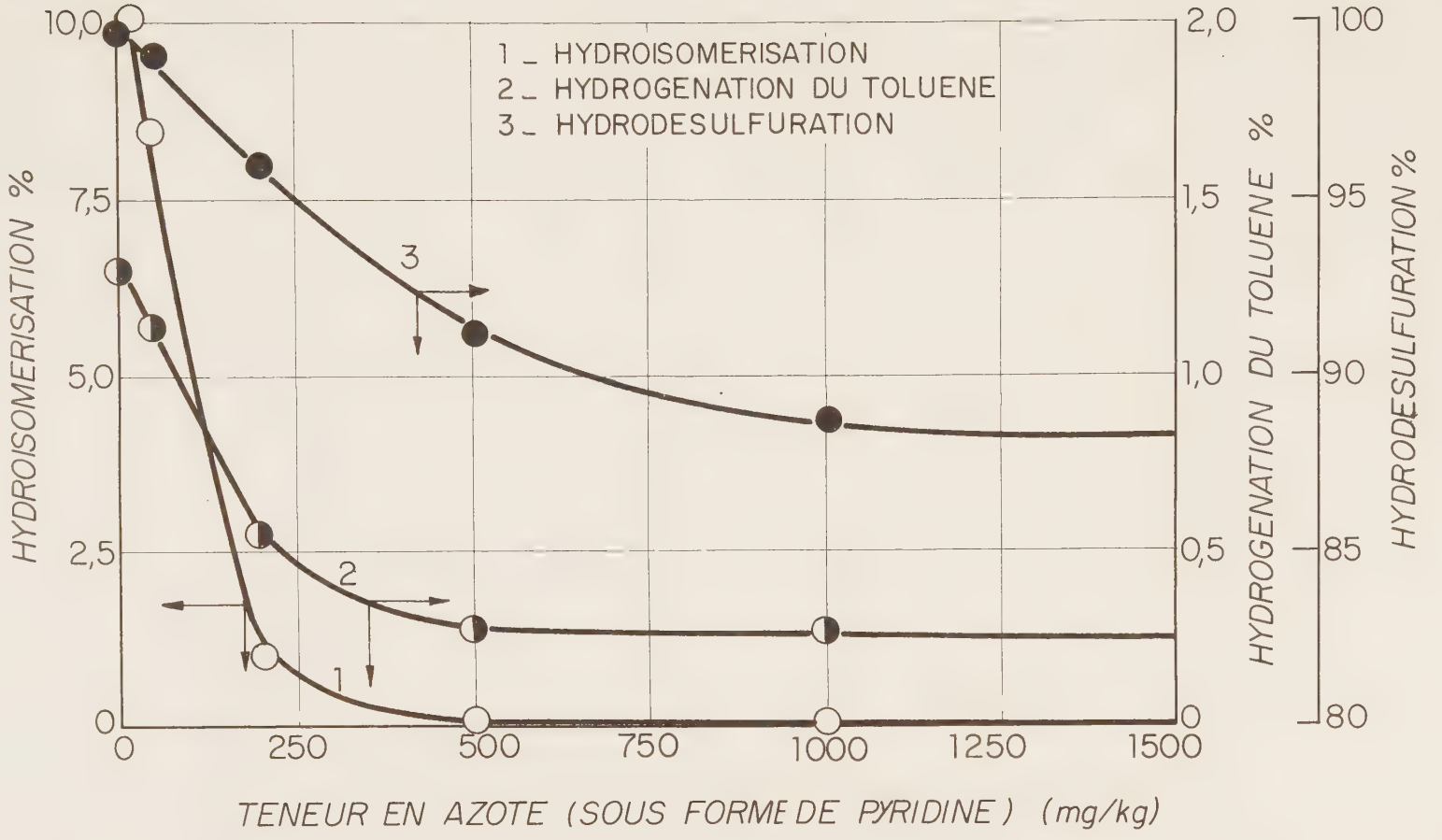


Fig. 20.

CHAPITRE VII

COMPARAISON DES ACTIVITES ET SELECTIVITES DES DIVERS CATALYSEURS

VII - A - GENERALITES

Le but de ces essais était d'étudier les points suivants :

- le parallélisme existant entre les diverses réactions d'hydrotraitement,
- l'influence de la nature des divers agents actifs,
- l'importance des effets synergétiques qu'exercent les métaux du groupe VIII (Co et Ni) et du groupe VI A (W et Mo) sur les activités et sélectivités respectives,
- l'influence du support mis en jeu

Ce désir d'une comparaison aussi large que possible a entraîné, comme il a déjà été signalé, la nécessité de préparer les divers catalyseurs sur les divers supports de façon aussi systématique que possible pour que les résultats soient représentatifs et reproductibles. Il fallait également que les réactions témoins restent toujours les mêmes ainsi que les conditions opératoires.

Rappelons que les réactions mises en cause sont les suivantes :

- hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane (et en méthylcyclopentane),
- hydrogénation du toluène en méthylcyclohexane,
- hydrogénolyse du thiophène en H_2S et composés sulfurés,
- isomérisation du cyclohexane et du cyclohexène en méthylcyclopentane.

Quant aux conditions de test et à la composition de la charge témoin, elles sont données ci-dessous.

Conditions opératoires :

Température	= 350 °C	Pression	: 60 kg/cm^2
VVH	= 2	H_2	: 25 l/h
H_2/HC (moles)	= 2	Cata.	: 30 cc

Composition de la charge :

Cyclohexène	: 10 % pds
Toluène	: 40 % "
Cyclohexane	: 50 % "
+ Tiophène	: 5000 mg/kg

Les conditions opératoires ont été choisies parce qu'en fait elles se rapprochent le plus des conditions dans lesquelles sont pratiquement utilisés ces catalyseurs ; d'ailleurs comme le montre l'étude cinétique, ces conditions tombent dans la fourchette restreinte où l'on pouvait espérer étudier sinon quantitativement, du moins semi-quantitativement, ces 4 réactions simultanément.

Les essais cinétiques montrent d'ailleurs que pour l'hydrogénation des oléfines et l'hydrodésulfuration, les phénomènes diffusionnels limitent la vitesse de la transformation ; cependant, comme les catalyseurs des diverses familles avaient la même texture, on pouvait espérer que ces phénomènes diffusionnels gardent semblablement la même influence d'un essai à l'autre ; sur la base de cette hypothèse, il devenait alors possible, même dans le cas de ces deux réactions, d'établir une comparaison qualitative des réactivités intrinsèques des catalyseurs des diverses familles.

Ajoutons également que dans la comparaison des catalyseurs sur silice alumine nous avons supprimé l'oléfine de la charge qui polymérisait et cokait le catalyseur. Nous l'avons remplacée par le cyclohexane.

Dans les divers tableaux et graphiques qui suivent les conversions (%) utilisées sont définies ainsi :

HYDROGENATION : du Toluène $\dfrac{100 \text{ Méthylcyclohexane formé}}{\text{Toluène (initial)}}$

: du Cyclohexène $\dfrac{100(\text{Cyclohexène initial} - \text{Cyclohexène restant})}{\text{Cyclohexène initial}}$

ISOMERISATION : Formation de méthylcyclopentane $\dfrac{100 \text{ Méthylcyclopentane formé}}{\text{Cyclohexène + Cyclohexane (initiaux)}}$

HYDRODESULFURATION : du Thiophène $\dfrac{\text{Soufre initial - Soufre restant}}{\text{Soufre initial}} 100$

VII - B - LES SUPPORTS

Avant de comparer les catalyseurs nous avons préalablement étudié le comportement des trois supports vis-à-vis des réactions témoins et les résultats sont présentés dans le tableau N° 4 (voir p. 24). Nous rappelons que la silice n'a aucune activité dans ce cas, que l'alumine provoque une légère désulfuration et une légère isomérisation ainsi qu'une polymérisation parasite des oléfines ; la silice alumine catalyse également ces trois transformations de façon encore plus active, c'est d'ailleurs pourquoi nous avons éliminé l'oléfine dans la comparaison des catalyseurs sur silice alumine.

VII - C - CATALYSEURS A BASE D'ALUMINE

Les résultats obtenus avec les divers catalyseurs de 4 grandes séries Co-Mo, Ni-W, Co-W, Ni-Mo sont indiqués dans les 4 tableaux suivants :

TABLEAU N°32

Série I - Co-Mo

N°	Catalyseurs	Composition Co - Mo	Conversion %			Soufre restant mg/kg	Hydrodésulfuration %
			Isomérisation	Hydrogénation du Toluène	Hydrogénation du cyclohexène		
1	HC-344	0 - 100	1,80	3,87	100	124	93,47
2	HC-345	20 - 80	1,37	12,25	100	11	99,40
3	HC-346	32,44-67,56	1,30	11,45	100	11	99,40
4	HC-347	50 - 50	1,45	5,85	100	37	98,03
5	HC-348	75 - 25	1,91	2,12	100	110	94,21
6	HC-349	100 - 0	4,52	0	75	650	65,80

TABLEAU N° 33

Série II- Ni-W

N°	Catalyseurs	Composition Ni- - W	Conversion %			Soufre restant mg/kg	Hydrodésulfuration %
			Isomérisation	Hydrogénation du Toluène	Hydrogénation du cyclohexène		
1	HC-363	0 - 100	6,66	1,00	100	151	92,05
2	HC-362	20 - 80	0,63	41,25	100	19	99,00
3	HC-361	40 - 60	0,67	30,50	100	29	98,47
4	HC-360	60 - 40	2,03	22,00	100	23	98,79
5	HC-359	80 - 20	2,30	10,00	100	98	94,84
6	HC-358	100 - 0	8,50	0,00	96	230	87,89

TABLEAU N° 34

Série III - Co-W

N°	Catalyseurs	Composition Co - W	Conversion %			Soufre restant mg/kg	Hydrodésulfuration %
			Isomérisation	Hydrogénation du Toluène	Hydrogénation du cyclohexène		
1	HC-363	0 - 100	6,66	1,00	100	151	92,05
2	HC-373	20 - 80	2,03	5,62	100	46	97,58
3	HC-372	40 - 60	1,67	6,95	100	23	98,80
4	HC-371	60 - 40	1,83	4,45	100	30	98,42
5	HC-370	80 - 20	3,25	2,1	100	67	96,47
6	HC-349	100 - 0	4,52	0	75	650	65,80

TABLEAU N° 35

Série IV - Ni-Mo

N°	Catalyseurs	Composition Ni - Mo	Conversion %			Soufre restant mg/kg	Hydrodésulfuration %
			Isomérisation	Hydrogénation du Toluène	Hydrogénation du cyclohexène		
1	HC-344	0 - 100	1,80	3,87	100	124	93,47
2	HC-388	20 - 80	0,77	14,4	100	50	97,37
3	HC-387	40 - 60	0,77	12,5	100	35	98,16
4	HC-386	60 - 40	0,67	10,0	100	34	98,21
5	HC-385	80 - 20	1,33	3,00	100	66	96,49
6	HC-358	100 - 0	8,50	0,00	96	230	87,89

Fig.21.

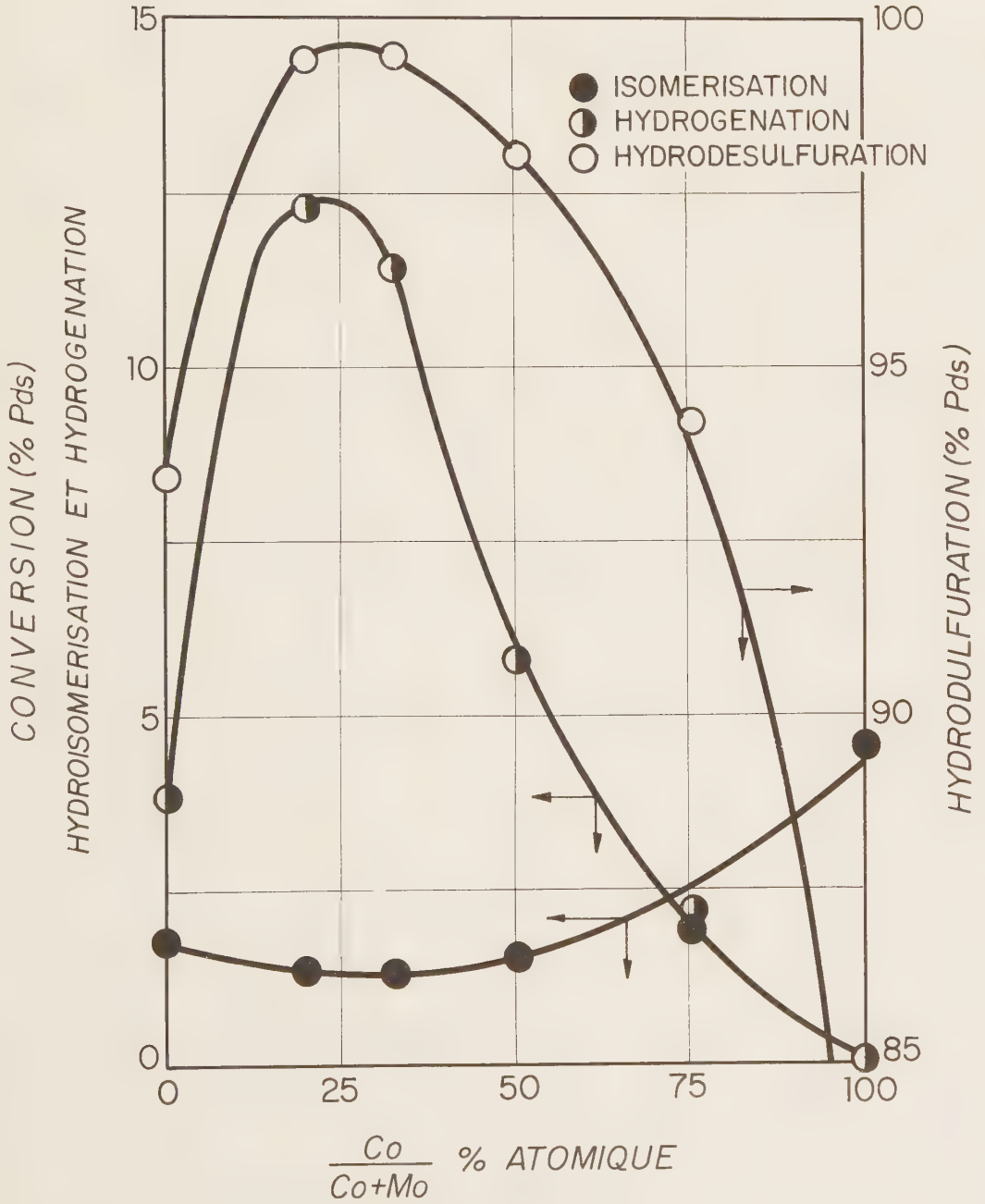
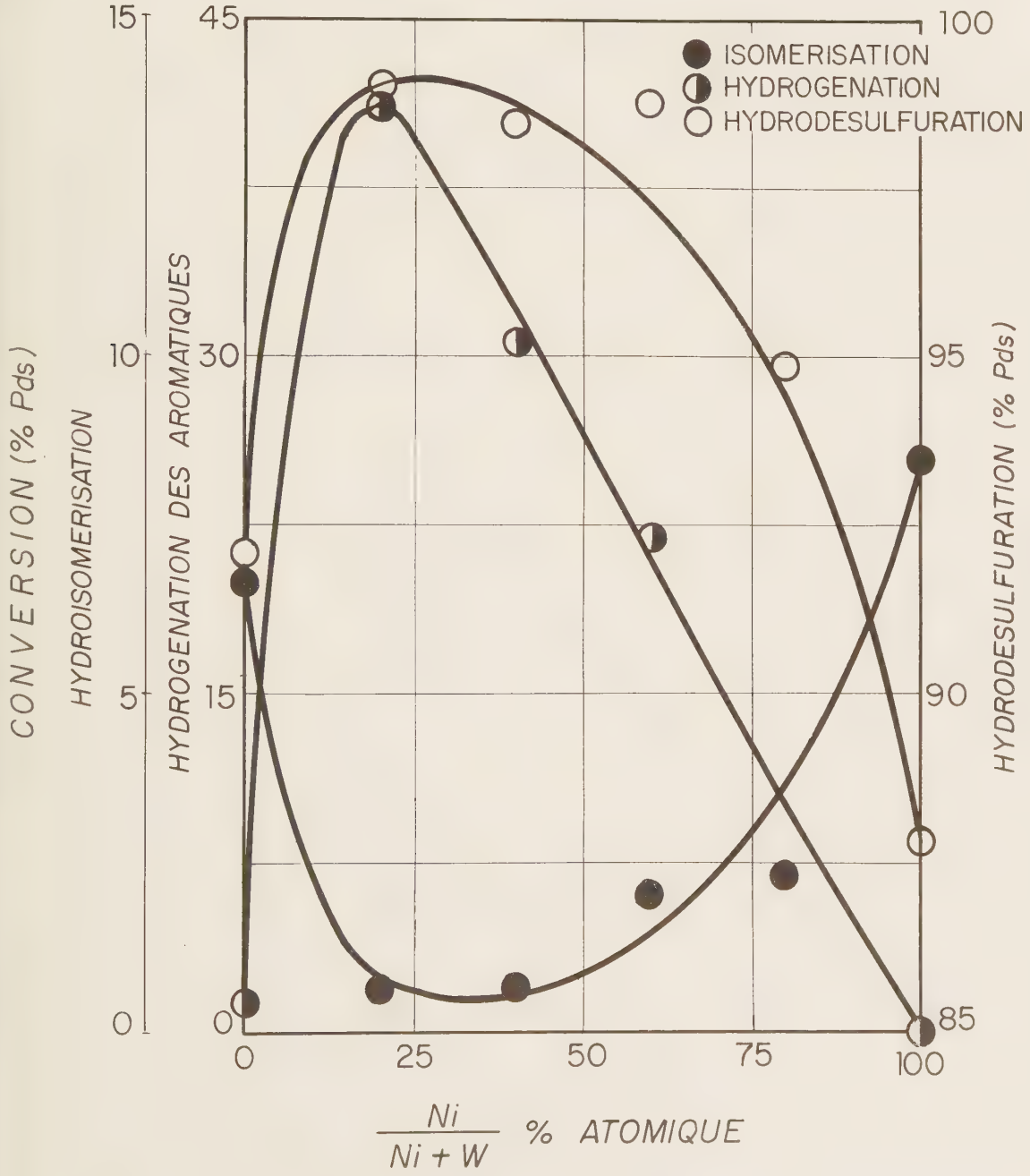

15
10
5
0
100
95
90
85
0
25
50
75
100
ISOMERISATION
HYDROGENATION
HYDRODESULFURATION
CONVERSION (% Pds)
HYDROISOMERISATION ET HYDROGENATION
HYDRODULFURATION (% Pds)
Co / Co+Mo % ATOMIQUE
(SUPPORT : ALUMINE)

Fig.22.



(SUPPORT : ALUMINE)

Fig.23.

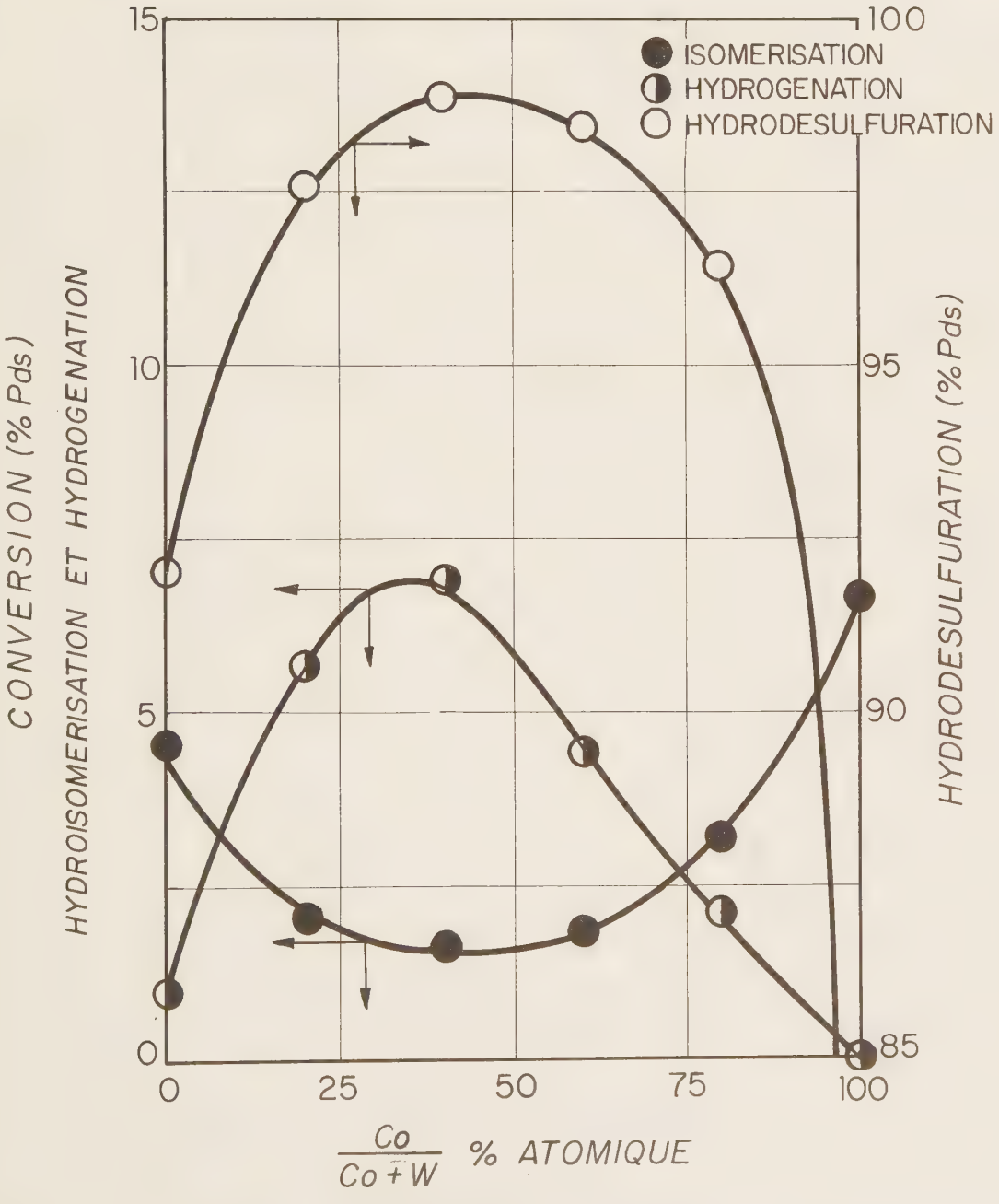
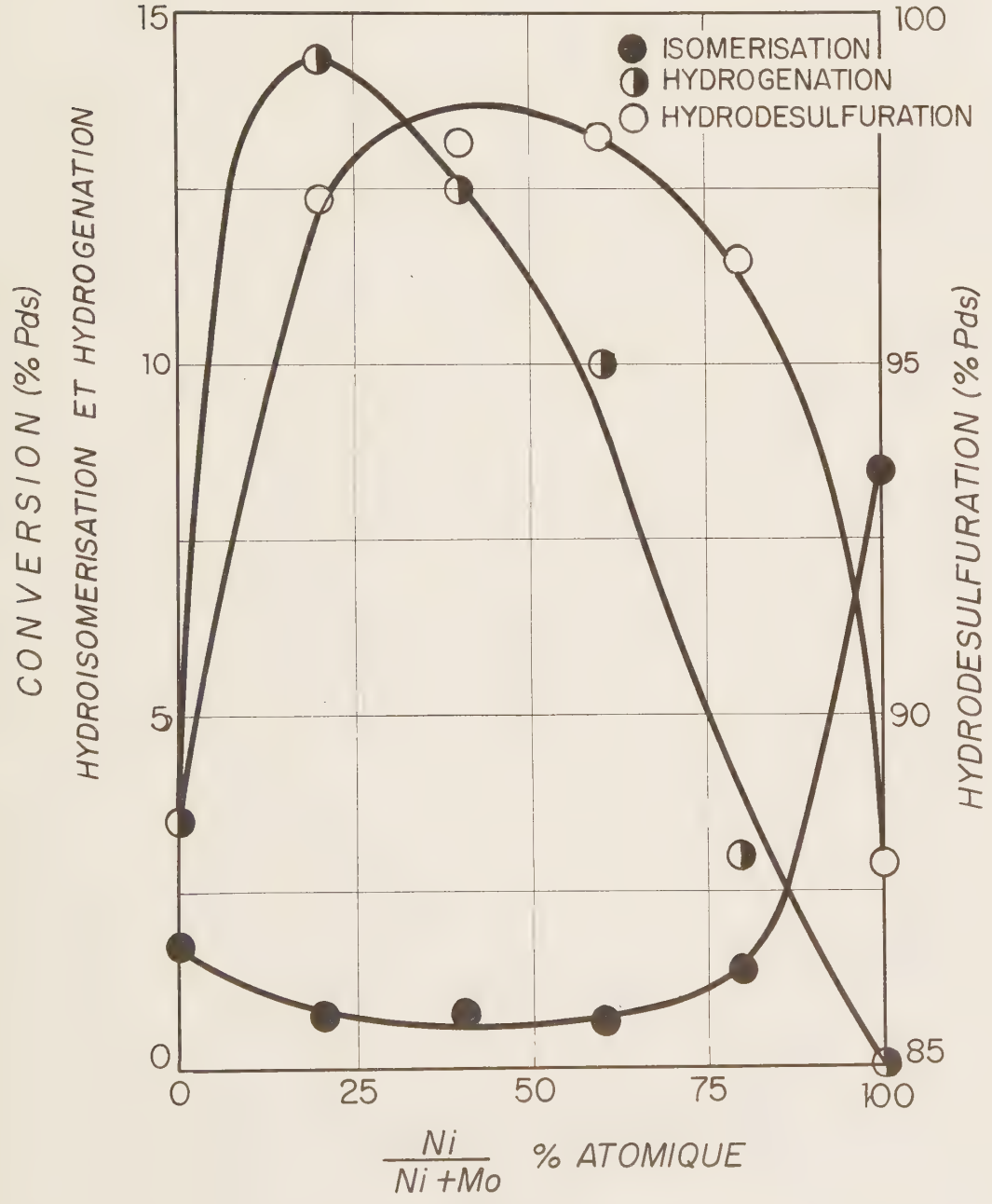

ISOMERISATION
HYDROGENATION
HYDRODESULFURATION
CONVERSION (% Pds)
HYDROISOMERISATION ET HYDROGENATION
HYDRODESULFURATION (% Pds)
15
10
5
0
100
95
90
85
0
25
50
75
100
Co / Co + W % ATOMIQUE
(SUPPORT : ALUMINE)

Fig.24.


ISOMERISATION
HYDROGENATION
HYDRODESULFURATION
CONVERSION (% Pds)
HYDROISOMERISATION ET HYDROGENATION
HYDRODESULFURATION (% Pds)
15
10
5
0
100
95
90
85
0
25
50
75
100
Ni / Ni +Mo % ATOMIQUE
(SUPPORT : ALUMINE)

HYDROISOMERISATION

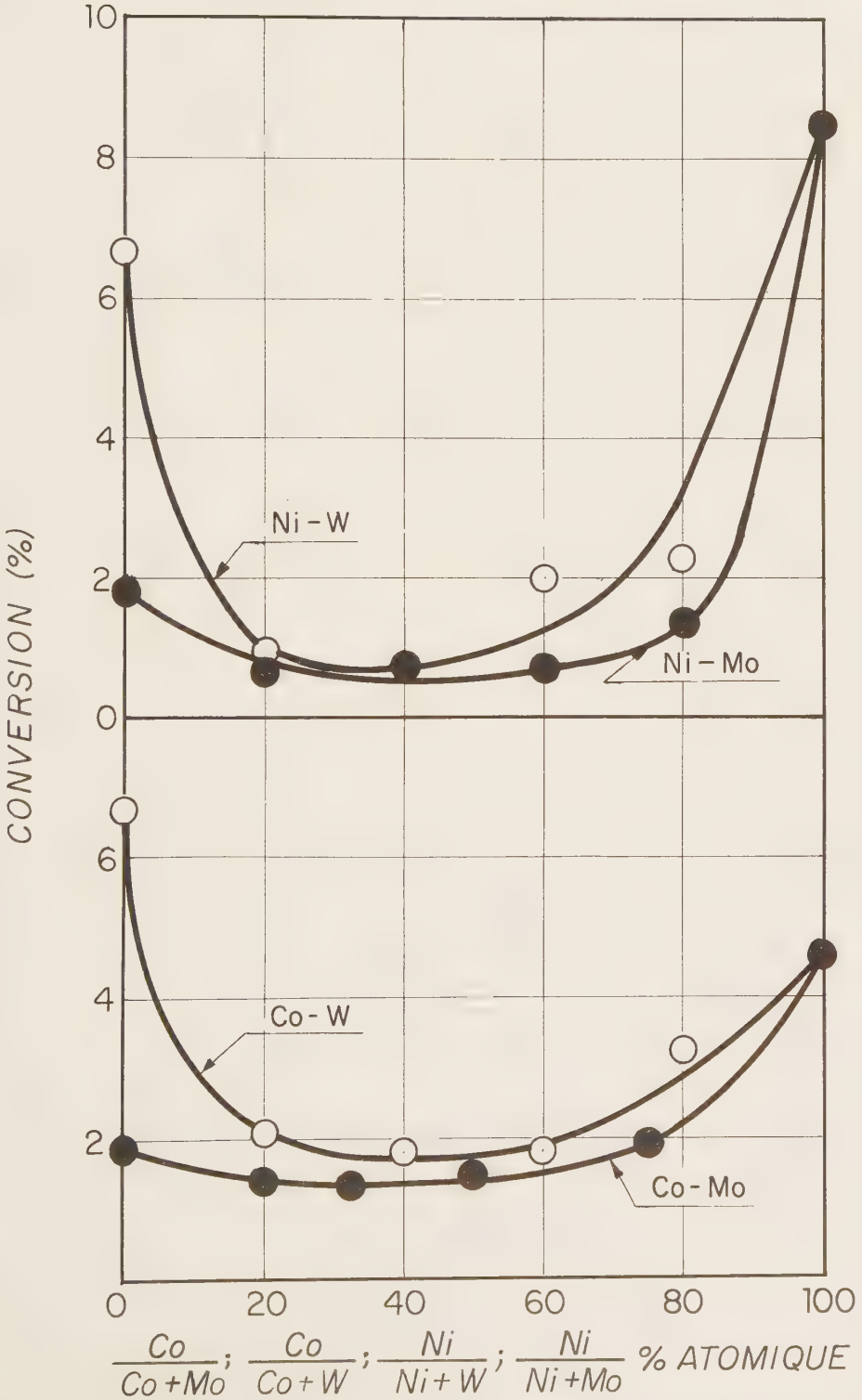
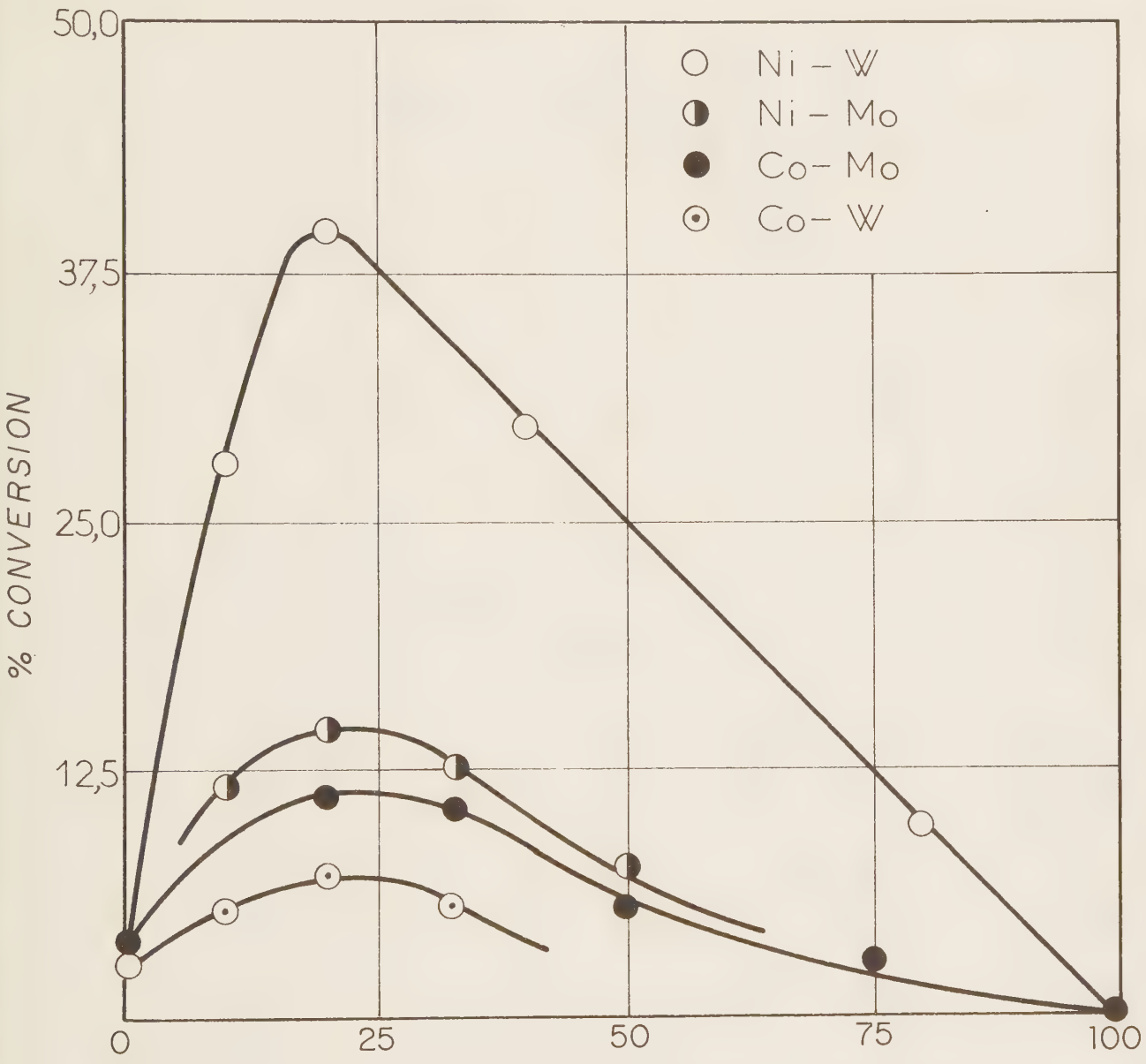
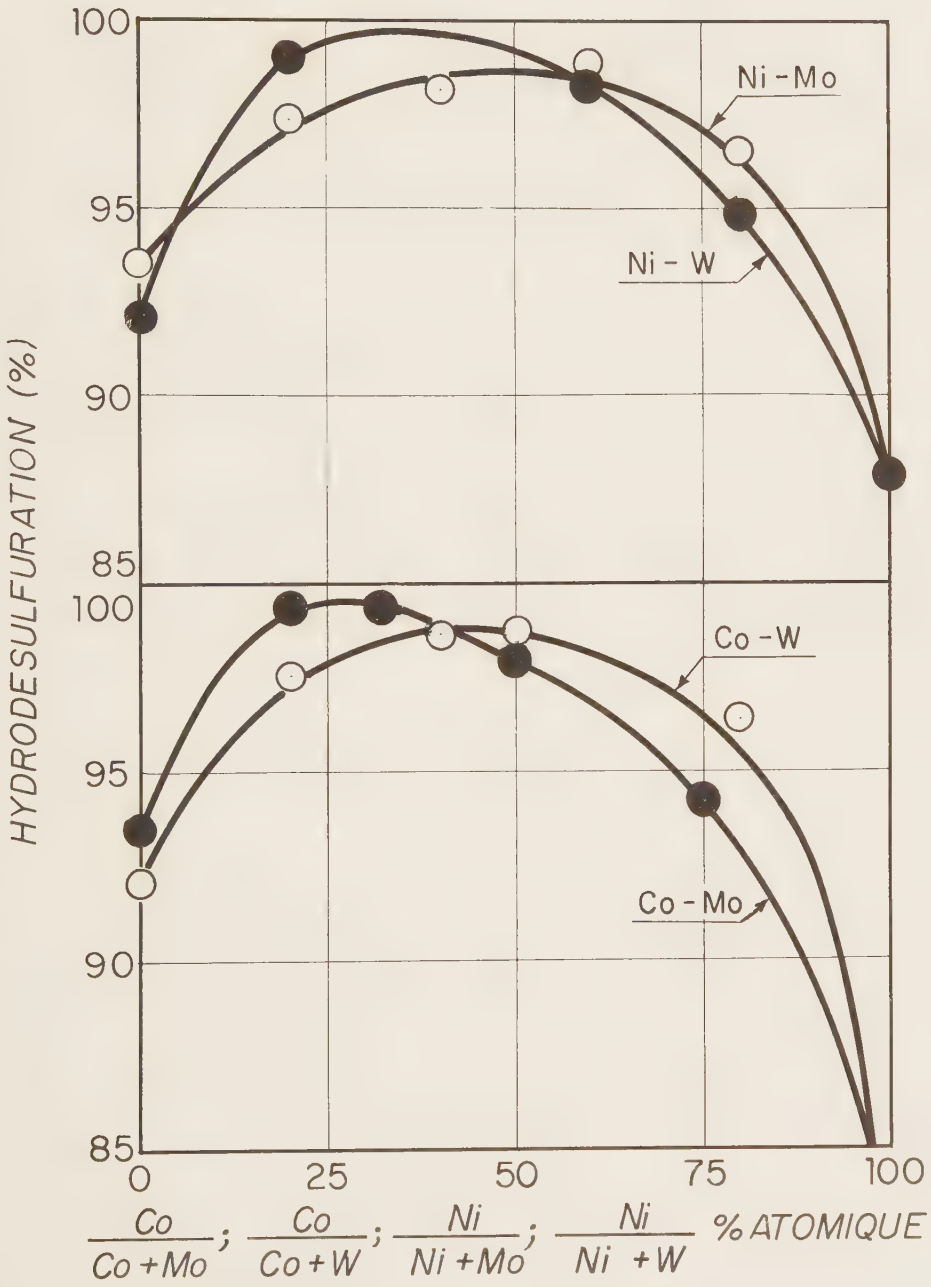


Fig.26.

HYDROGENATION DES AROMATIQUES



HYDRODESULFURATION



Dans le but de mieux mettre en évidence l'influence de la composition du catalyseur sur ses performances, les résultats rassemblés dans les tableaux N° 32, 33, 34, 35, ont été présentés sous forme de graphiques 21, 22, 23, 24.

En outre, afin de comparer les diverses séries de catalyseurs entre elles sur la base d'une réaction donnée, les mêmes résultats ont permis d'obtenir les graphiques correspondants aux figures 25, 26, 27, à savoir :

- Isomérisation,
- Hydrogénation des Aromatiques,
- Hydrodésulfuration.

Ces figures permettent d'étudier l'ensemble du système, c'est-à-dire : une réaction donnée sur les différentes familles de catalyseurs ou bien un catalyseur déterminé sur lequel on effectue les différentes familles de réactions.

VII - D - HYDROGENOLYSE DE LA QUINOLEINE

Comme dans la plupart des coupes pétrolières, les composés sulfurés sont toujours accompagnés par les composés azotés ; nous avons repris une série d'essais avec la charge précédente à laquelle on ajoutait de la quinoléine comme composé azoté. Nous avons choisi la quinoléine parce qu'elle offre le double avantage d'être suffisamment réfractaire pour ne pas être complètement hydrogénolysée en ammoniac, dans les conditions standard du test, et d'être suffisamment basique pour qu'on puisse la doser dans l'effluent du réacteur par acidimétrie.

Signalons que des essais préalables réalisés avec la pyridine et le pyrole nous avaient fait écarter ces composés car ils étaient entièrement détruits dans les conditions du test.

Les résultats obtenus avec les divers catalyseurs sont présentés dans le tableau N° 36.

La figure 28 présente les résultats obtenus en hydrogénation du toluène, hydrogénolyse du thiophène et hydrogénolyse de la quinoléine ; les points, utilisés pour tracer la courbe de déazotation, proviennent sur ce graphique, du dosage de l'azote basique. Notons, en outre, que dans la suite des étapes de la transformation complexe qui permet de passer de la quinoléine à l'ammoniac, la première étape d'hydrogénation est très rapide : des mesures spécifiques de la quinoléine (ultra violet) ont montré que la teneur en ce composé était négligeable ; ceci est en accord avec les résultats de J. DOELMANN et J.C. VLUNGTER [8].

Fig.28.

HYDRODESULFURATION ET HYDRODEAZOTATION EN % Pds.

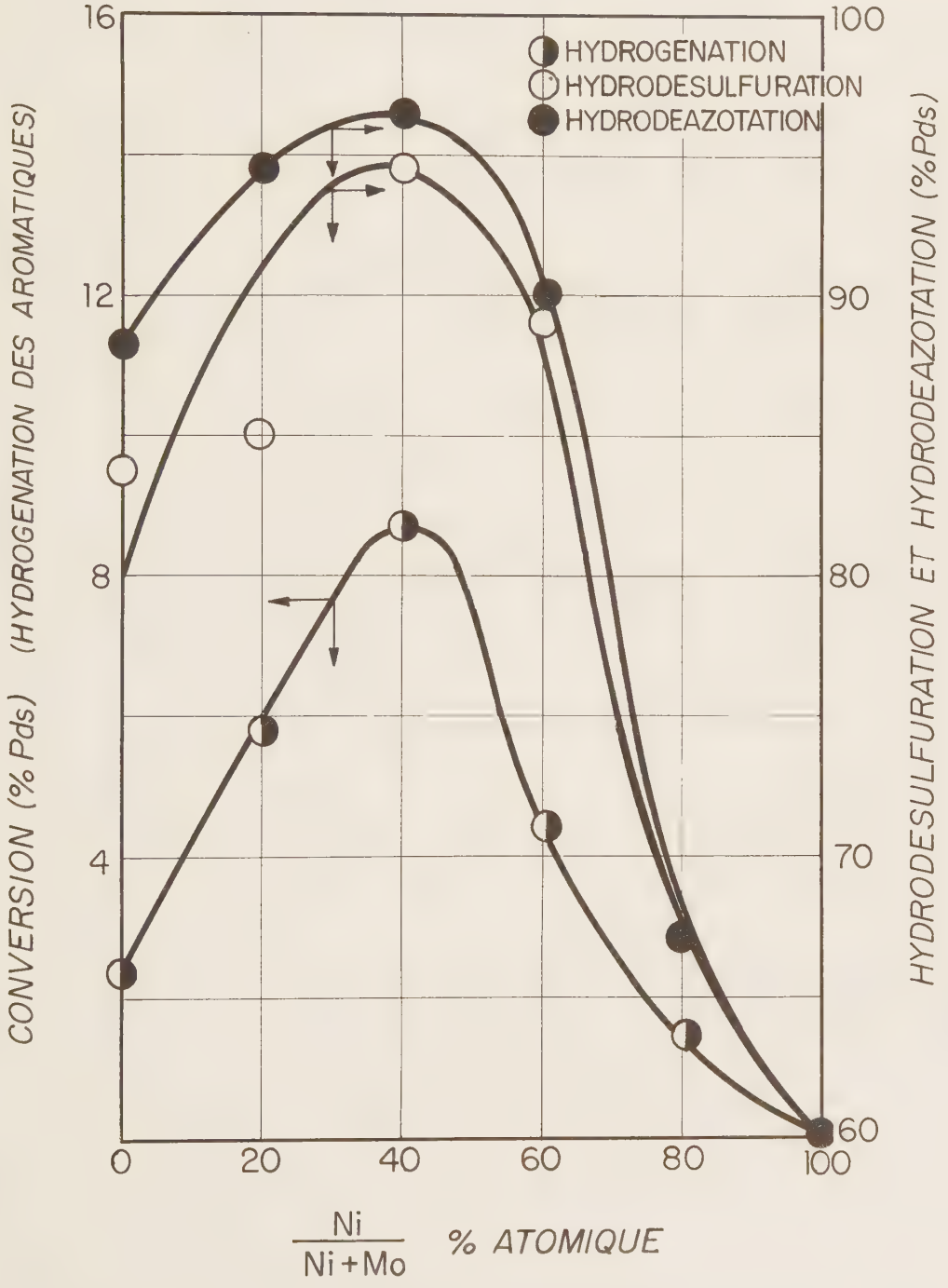


TABLEAU N° 36

Déazotation par les divers Catalyseurs à base d'Alumine

N°	Catalyseurs	Métaux	Rapport des Métaux	Conversion			Azote restant mg/kg	Hydrodéazotation %	Soufre restant après lavage mg/kg	Hydrodésulfuration %
				Isomérisation	Hydrogénation du Toluène	Hydrogénation du cyclohxène				
1	HC-344	Ni-Mo	0-100	traces	2,35	100	235	88,2	325	83,75
2	HC-388	Ni-Mo	20 - 80	"	5,80	100	109	94,5	298	85,10
3	HC-387	Ni-Mo	40 - 60	"	8,75	100	67	96,6	110	94,50
4	HC-386	Ni-Mo	60 - 40	"	4,40	100	199	90,0	224	88,80
5	HC-385	Ni-Mo	80 - 20	"	1,45	95	660	67,0	120	94,00
6	HC-358	Ni-Mo	100 - 0	0	0	48	815	59,2	975	51,25
7	HC-373	Co-W	20 - 80	traces	3,35	93	662	66,9	163	91,40
8	HC-372	Co-W	40 - 60	"	2,00	96	520	74,0	212	88,80
9	HC-262	Ni-W	20 - 80	"	11,0	100	46	97,7	99	95,05
10	HC-345	Co-Mo	20 - 80	"	6,55	100	35	98,2	110	94,50

VII - E - CATALYSEURS A BASE DE SILICE

Le but de l'étude étant de comparer non seulement les catalyseurs à base de silice entre eux, mais également de les comparer avec les catalyseurs à base d'alumine et à base de silice alumine, il nous a fallu garder pour cette comparaison les conditions opératoires ainsi que la composition de la charge que nous avions sélectionnée pour comparer les catalyseurs à base d'alumine.

Comme le montre l'étude cinétique précédemment décrite, les réactions d'hydrogénation des aromatiques et d'hydro-isomérisation sont très lentes dans les conditions opératoires appliquées. En conséquence, la comparaison des catalyseurs sur la base des performances qu'ils manifestent dans ces deux transformations, n'aura qu'une valeur semi-quantitative.

Les résultats obtenus avec la famille des catalyseurs Ni-Mo, la famille le plus particulièrement étudiée, sont présentés dans le tableau N° 37.

TABLEAU N° 37

Comparaison des catalyseurs à base de Ni - Mo sur silice

N°	Catalyseur	Composition		Isomérisation %	Hydrogénation des aromatiques %	Hydrogénation des oléfines %	Hydrodésulfuration %
		Ni	Mo				
1	HT - 410	0	100	0,10	faible	88,2	87,0
2	HT - 4O9	15	85	0,10	0,60	91,4	91,3
3	HT - 408	30	70	0,08	0,35	90,0	94,0
4	HT - 407	50	50	faible	0,45	88,7	89,1
5	HT - 406	70	30	0,06	0,60	83,0	85,0
6	HT - 405	85	15	0,08	0,15	80,0	79,4
7	HT - 4O4	100	0	faible	faible	74,0	72,4

Les résultats du tableau N° 37 sont repris dans la figure N° 29 ; si l'on compare ces résultats avec ceux trouvés dans le cas de l'alumine (voir tableau N° 35 figure N° 24), on voit l'importance que représente la nature du support pour des catalyseurs ayant la même composition en oxydes de métaux. L'hydrogénation des oléfines qui était complète lorsqu'on utilisait l'alumine, n'est jamais complète avec la silice et se situe entre 74 et 98 % ; l'hydrogénation des aromatiques chute pour les meilleurs catalyseurs, de 41 à 7,5 % ; l'activité isomérisante des catalyseurs à base de silice est pratiquement nulle ; seules restent comparables les activités hydrodésulfurante, les catalyseurs sur alumine restant légèrement supérieure.

Par contre, on retrouve un certain parallélisme entre les diverses familles de catalyseurs préparés sur silice et ceux préparés sur alumine. L'activité hydrodésulfurante et l'activité hydrogénante passent par un optimum pour un rapport atomique : (Voir fig. 29).

$$\frac{\text{Métal du groupe VIII}}{\text{Métal du groupe VI A}} = \text{égal à } 0,33 ;$$

Ces courbes sont à comparer avec celles que l'on obtenait avec des catalyseurs à base d'alumine ; les optima sont obtenus avec le même rapport de 0,33 précédemment cité. Ici encore, on voit que les courbes se croisent car le cobalt seul est beaucoup moins actif que le nickel seul.

Afin d'éviter la répétition de tests et confirmer les observations faites ci-dessus, nous nous sommes limités à ne préparer et tester que quatre catalyseurs de série Co-Mo dans la zone intéressante. Comme toutes les observations ont été confirmées après les tests de ces quatre catalyseurs, nous n'avons traité que trois catalyseurs de série Co-W et un seul pour la série Ni-W.

Un ensemble de tous ces résultats est indiqué dans le tableau N° 38 et présenté dans les figures 30 et 31.

TABLEAU N° 38

Comparaison des Catalyseurs à base de Silice

N°	Catalyseur	Métaux	Rapport des métaux		Isomérisation %	Hydrogénation des aromatiques %	Hydrogénation des oléfines %	Hydrodésulfuration %
1	HT-433	Co-Mo	65	35	0,04	0,35	81,0	94,5
2	HT-432	Co-Mo	45	55	0,10	0,55	91,0	96,0
3	HT-430	Co-Mo	15	85	0,10	0,75	92,6	97,0
4	HT-431	Co-Mo	25	75	0,10	0,55	93,4	95,6
5	HT-438	Co-W	15	85	0,73	2,65	96,7	97,5
6	HT-440	Co-W	45	55	0,17	0,50	88,5	92,5
7	HT-439	Co-W	25	75	0,55	1,90	96,7	96,0
8	HT-442	Ni-W	25	75	0,10	7,50	98,6	92,0

En résumé, les résultats obtenus sur silice confirment les précédents résultats obtenus sur alumine en ce qui concerne la teneur optimale en métaux. Cependant, les différences d'activité et de sélectivité que l'on observe lorsque l'on passe d'un oxyde à l'autre, sont telles que nous avons cherché à les expliquer par une interaction entre les oxydes déposés et le support. Pour ce faire, nous avons entrepris une série d'essais de résonance paramagnétique électronique qui seront interprétés ci-après.

Fig.29.

COMPARAISON DES CATALYSEURS DE LA SERIE Ni-Mo SUR SILICE.

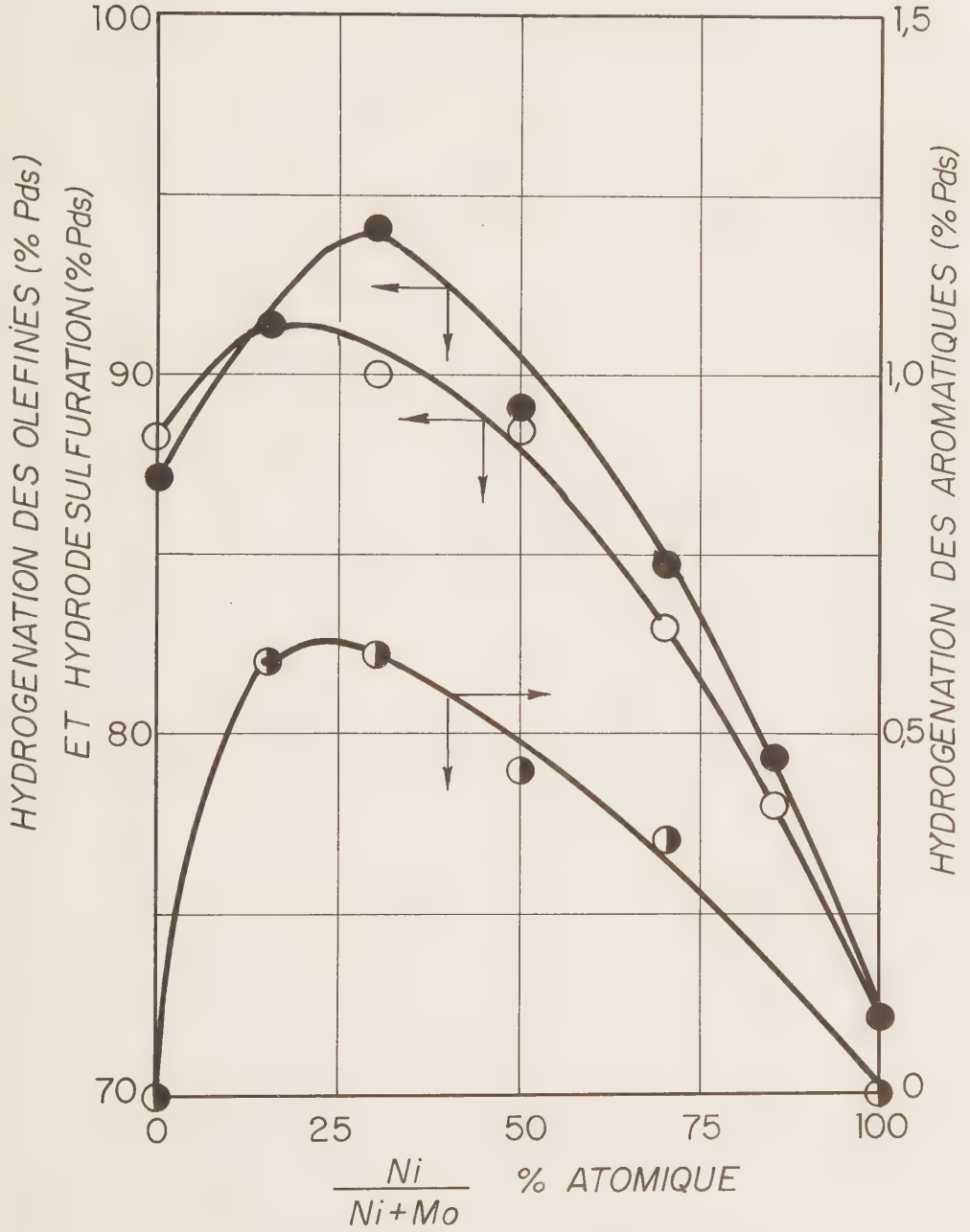


Fig. 30.

COMPARAISON DES CATALYSEURS SUR SUPPORT SILICE

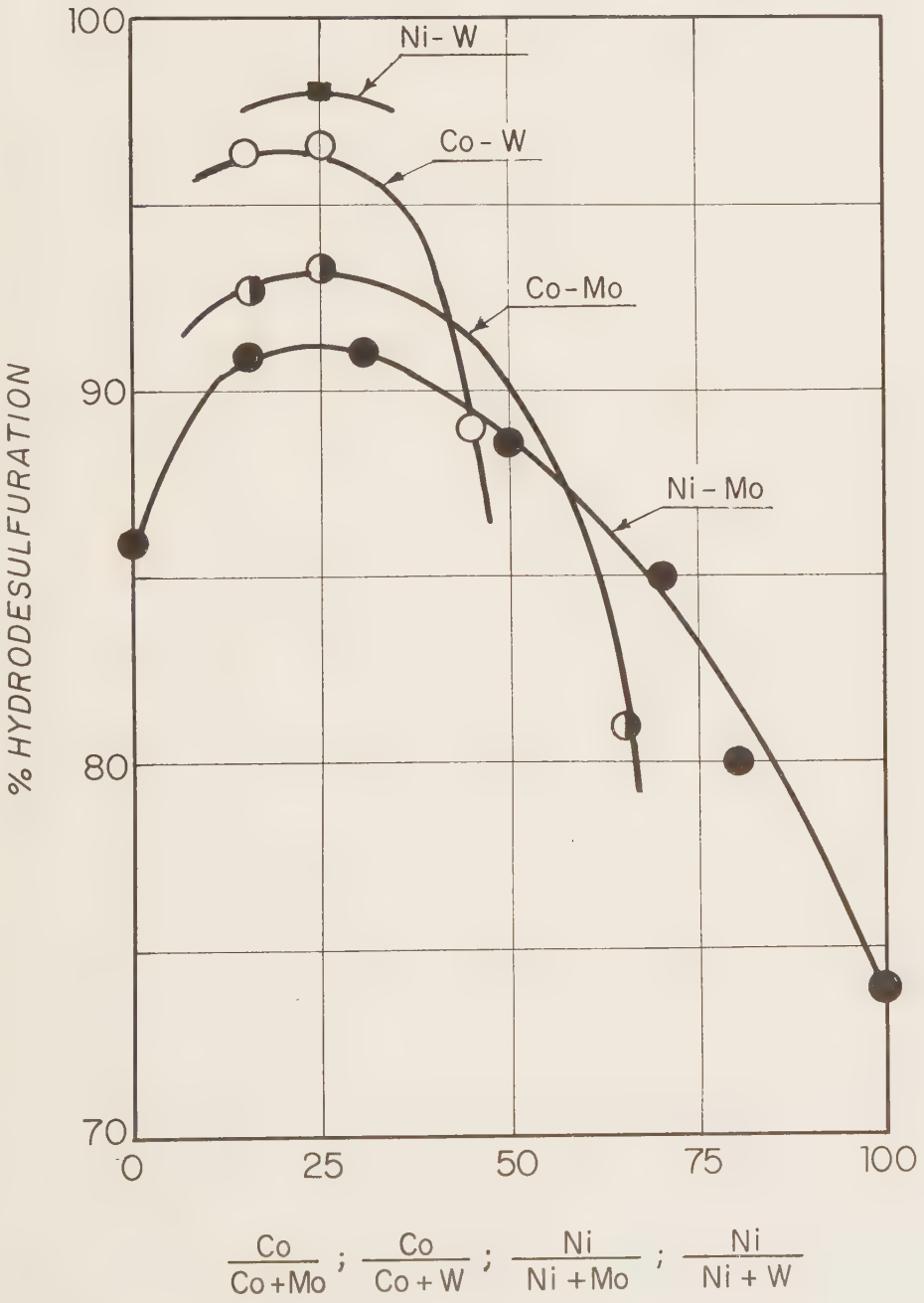
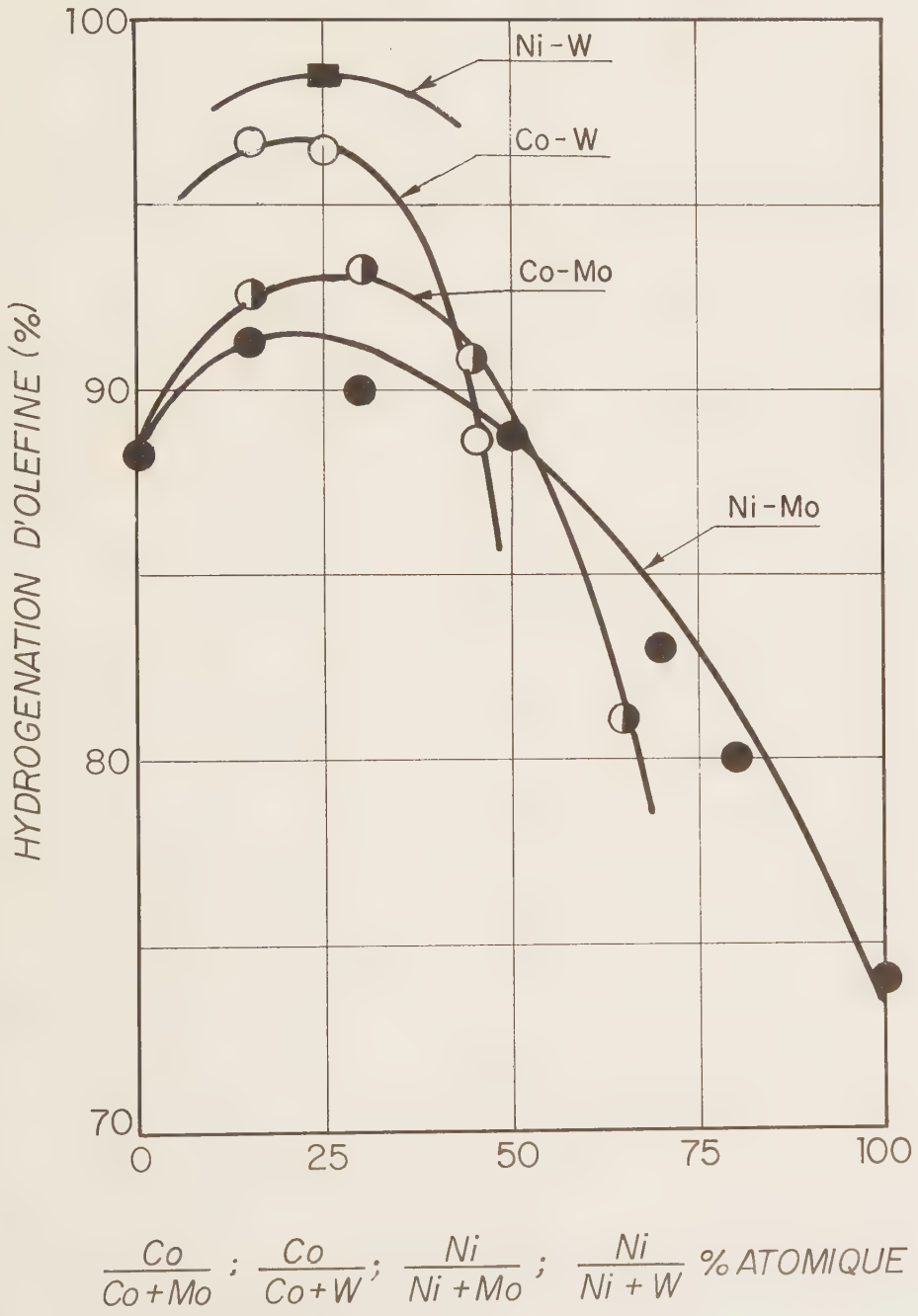


Fig. 31.

COMPARAISON DES CATALYSEURS SUR SUPPORT SILICE



VII - F - CATALYSEURS A BASE DE SILICE-ALUMINE

Quelques essais préliminaires nous ont montré que sur les catalyseurs à base de silice-alumine, un craquage trop intensif est provoqué lorsque la charge contient des oléfines ; le cyclohexène en particulier.

Nous avons donc éliminé le cyclohexène et l'avons remplacé par le cyclohexane, d'autant plus que sur l'alumine et sur la silice, le cyclohexène était totalement hydrogéné. Nous avons cependant gardé identiques toutes les autres conditions. Les résultats sont présentés dans le tableau N° 39 et sur la figure N° 32

TABLEAU N° 39

Comparaison des catalyseurs de la série Co-Mo sur silice alumine

Charge

Toluène : 40 % Pds
Cyclohexane : 60 % Pds
+ Thiophène : 5000 mg/kg

Conditions de marche

Température : 350 °C
Pression : 60 kg/cm^2
VVH : 2

N°	Catalyseur	Composition		Conversion		Soufre restant mg/kg	Hydrodésulfuration %
		Co	Mo	Isomérisation %	Hydrogénation du Toluène %		
1	HT-537	0	100	5,31	2,02	14,6	99,2
2	HT-538	20	80	6,33	3,89	8,5	99,5
3	HT-539	40	60	10,30	2,81	9,0	99,5
4	HT-540	70	30	11,05	1,31	9,0	99,5

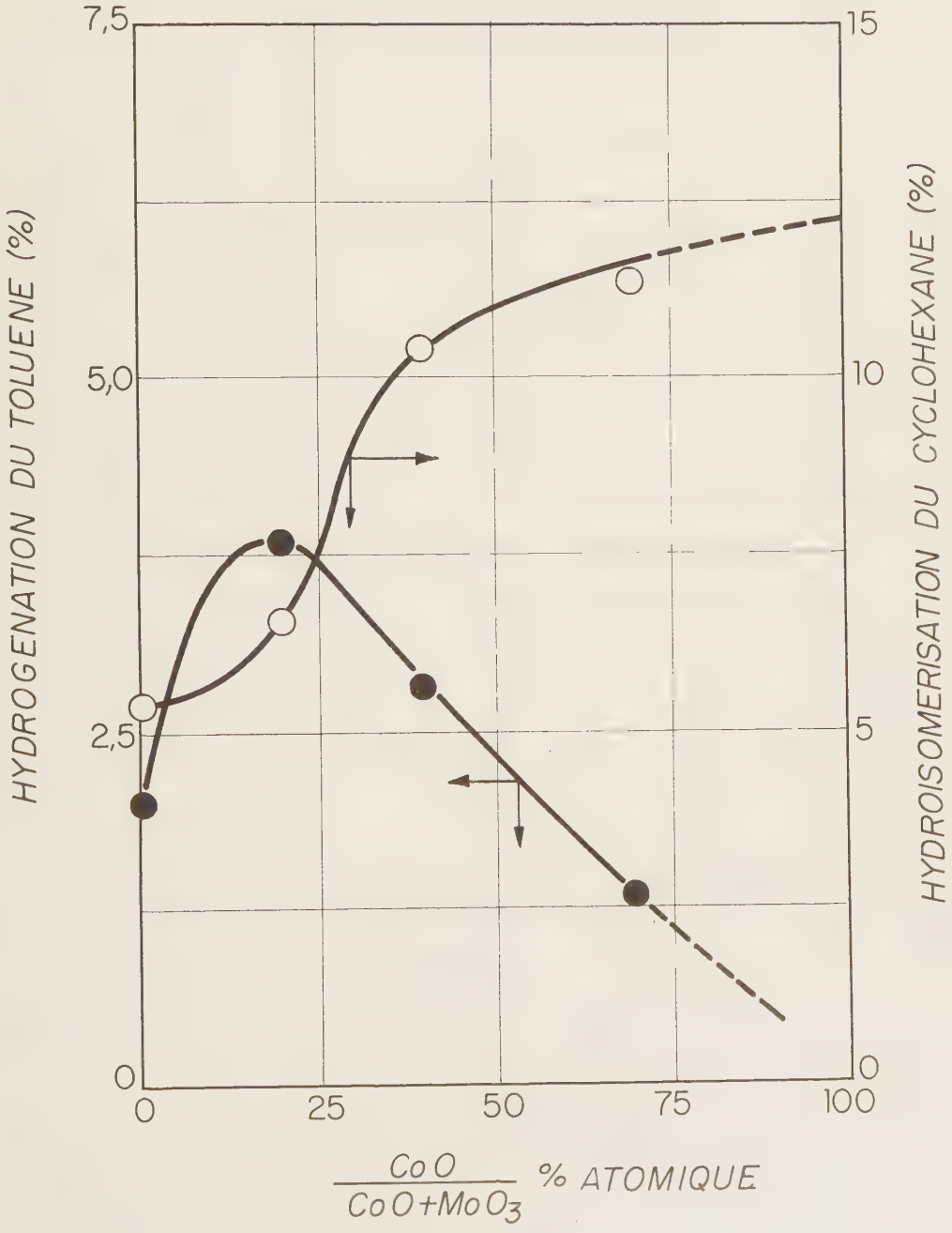
On remarque que du point de vue activité hydrogénante on a toujours un optimum qui se place sensiblement au même endroit que dans le cas des catalyseurs sur silice ou sur alumine, à savoir :

$$\text{Rapport} \quad \frac{\text{Métal de groupe VIII}}{\text{Métal de groupe VIA}} = 0,33$$

Du point de vue activité hydro-isomérisante, le phénomène n'évolue pas de la même façon que dans le cas de la silice ou de l'alumine puisque l'on a du cyclohexane dans le mélange réactionnel et non plus du cyclohexène plus cyclohexane.

Fig .32.

COMPARAISON DES CATALYSEURS SUR SILICE-ALUMINE



CHAPITRE VIII

DISCUSSION DES RESULTATS

Le but initial de ce travail était uniquement de comparer les performances des catalyseurs des diverses familles, classiquement mis en oeuvre dans les transformations de raffinage désignées sous le vocable d'hydrotraitement. Les données de la littérature étaient assez nombreuses pour que l'on puisse envisager d'aborder cette comparaison des catalyseurs sans étude cinétique complémentaire des transformations impliquées ; chronologiquement, une partie de l'étude de comparaison des catalyseurs sur support aluminique précède d'ailleurs les études cinétiques des réactions témoins. Au cours de cette première comparaison se dégagèrent certains faits, inexplicables sur la seule base des données acquises, mais confirmés dans leur reproductibilité par des observations sur les mêmes systèmes réactionnels à l'échelle pilote et à l'échelle industrielle. De ces difficultés, naquit le souci d'étudier le comportement cinétique des catalyseurs avant de poursuivre la comparaison de leurs performances. Ceci explique l'importance prise dans ce travail par l'étude cinétique des réactions d'hydrotraitement comparée à celle prise par la comparaison des catalyseurs mis en oeuvre.

Comme la plupart des résultats ont déjà été discutés au fur et à mesure de leur description, on se limitera dans cette discussion à ne recenser que les points les plus marquants.

1 - Mise en oeuvre des catalyseurs -

Pour conférer aux catalyseurs une bonne activité et une bonne sélectivité, il est recommandé de les présulfurer dans des conditions telles que la totalité des oxydes déposés soit transformée en sulfures inférieurs (Ni_3S_2, Co_9S_8, WS_2, MoS_2). Malgré cette précaution, on constate que le catalyseur n'atteint un état de régime qu'après plusieurs heures de fonctionnement. On remarque, que le temps nécessaire pour obtenir une bonne stabilisation du système réactionnel dépend de la réaction étudiée ; vis-à-vis de l'hydrogénation des aromatiques et des oléfines ou vis-à-vis de l'hydroisomérisation, un catalyseur soigneusement présulfuré peut être considéré comme stabilisé après 8 heures de fonctionnement. Par contre, quand il s'agit de suivre l'hydrodésulfuration, la réactivité croît très légèrement pendant une cinquantaine d'heures avant d'atteindre un état de stabilité. Ces remarques expliquent certaines différences qui apparaissent entre les taux d'hydrodésulfuration obtenus lors de la comparaison des catalyseurs. En effet, alors que le même catalyseur restait utilisé durant toute une étude cinétique, on ne pouvait envisager pour la comparaison des catalyseurs de tester chacun d'entre eux durant une centaine d'heures : dans le cadre de cette comparaison, tous les catalyseurs ont donc été réduits, prétraités, soumis aux réactifs dans les mêmes conditions et pendant le même temps (20 h.) avant que ne soient analysés les produits et chiffrées les performances.

2 - Hydrogénation du cyclohexène et du cyclooctène -
Hydrogénation des aromatiques -

En présence d'hydrogène sulfuré ou de composés sulfurés générateurs d'H_2S, ces réactions se déroulent suivant une cinétique apparente d'ordre un par rapport à l'hydrocarbure et d'ordre un par rapport à l'hydrogène ; ces

réactions sont inhibées par adjonction de quantités croissantes d'hydrogène sulfuré (ou de composés sulfurés) mais non influencées par la présence d'hydrocarbures paraffiniques ou aromatiques. Formellement, ces constatations conduisent pour ces diverses hydrogénations à écrire une expression de vitesse de la forme suivante :

$$V_s = \frac{k'_2 \; p_R^{\,1} \; p_{H_2}^{\,1}}{f(p_R \, , \, p_S)}$$

où p_R est la pression partielle de réactif et p_S la pression partielle du composé sulfuré.

A teneur en soufre constante, cette cinétique est celle déterminée par CASAGRANDE [9] et HAMMAR [20] pour l'hydrogénation des oléfines ; par contre cette équation ne correspond pas à celles utilisées par d'autres auteurs pour l'hydrogénation du toluène.

Au cours de l'exposé des résultats, on a cherché dans un premier temps à expliciter l'équation de vitesse précédente suivant la théorie de Langmuir - Hinshelwood; en supposant une simple adsorption compétitive des différents constituants du mélange réactionnel , on a :

$$V_s = \frac{k(b_R \, p_R)^1 \; (b_{H_2} \, p_{H_2})^1}{(1 + \sum b_i \; p_i)^2}$$

On a pu établir que parmi les composés "i" pouvant figurer au dénominateur de l'expression de vitesse, les hydrocarbures saturés (ainsi que le toluène dans l'hydrogénation du cyclohexène) n'avaient pas d'influence sur la vitesse : leur adsorption est faible et négligeable. Les oléfines, tout au moins à 300 °C sur catalyseur à base de silice, sont fortement adsorbées ainsi que l'ont montré les hydrogénations compétitives du cyclohexène et du cyclooctène.

(Tableau 6). Le cyclooctène diminue fortement la vitesse d'hydrogénation du cyclohexène, montrant qu'il y a compétition d'adsorption sur le catalyseur, c'est-à-dire qu'au dénominateur de l'expression de vitesse, le terme $\sum b_i p_i$ n'est plus négligeable par rapport à l'unité.

Les essais ont également montré que l'hydrogène sulfuré inhibait les diverses réactions d'hydrogénation étudiées et spécialement l'hydrogénation du toluène sur catalyseur à base d'alumine. L'influence des composés sulfurés organiques s'interprète moins aisément ; le fait que les divers composés, thiophène, thiophane, butyl mercaptan, dibutyl sulfure, exercent des inhibitions du même ordre de grandeur peut s'interpréter soit par des coefficients d'adsorption voisins, soit par la production d'H_2S qui serait le véritable inhibiteur.

En résumé une expression de vitesse du type Langmuir-Hinshelwood basée sur l'hypothèse d'adsorption compétitive des réactifs et des produits permet de rendre compte de façon qualitative de la plupart des résultats expérimentaux.

$$V_s = \frac{k_2 \; b_R \; p_R \; b_{H_2} \; p_{H_2}}{(1 + b_R p_R + b_{H_2} p_{H_2} + b_S p_S)^2}$$

En toute objectivité, il faut signaler que les résultats expérimentaux auraient également pu être traduits en faisant appel à d'autres hypothèses conduisant à d'autres expressions de vitesse ; à titre d'exemple on aurait pu faire intervenir des adsorptions non compétitives où l'hydrogène d'une part, les autres composés d'autre part seraient adsorbés sur des sites différents ;

l'expression de vitesse en supposant que les sites relatifs aux composés autres que l'hydrogène sont tous occupés, s'écrirait sous la forme :

$$V_s = k \frac{b_R \; p_R}{b_S \; p_S + b_R \; p_R} \cdot pH_2$$

Une telle expression traduirait également de façon convenable les résultats expérimentaux ; la précision des résultats, lorsqu'on travaille en système dynamique, sur charge complexe, n'est pas suffisante pour permettre un choix sans objection.

En ce qui concerne les réactions compétitives, on a vu que le rapport des réactivités (Ro) du cyclooctène par rapport au cyclohexène sur Co-Mo, déposés sur silice, diminue de 3, 1 à 1, 2 avec la conversion et qu'à iso-conversion il était toujours plus faible lorsque la pression était plus élevée (tableau 9). On a d'ailleurs vu que la valeur de ce rapport n'était ni liée à p_{H_2S} ni à une modification de la nature du catalyseur. Une telle variation de R_o dont on n'a pas trouvé d'exemples dans la littérature, est vraisemblablement due à une intervention des phénomènes diffusionnels, intervention accélérée par l'apparition d'un gradient thermique intraparticulaire[43] dans les conditions où furent effectuées certaines de ces réactions compétitives : fortes conversions, charges à forte teneur en oléfines, cyclooctène bien plus réactif que le cyclohexène.

Le rapport réel des réactivités chimiques est celui obtenu à faibles conversions (et faible exothermicité) c'est-à-dire 3, 1 ; si la vitesse de diffusion était entièrement limitative pour les deux réactifs, le rapport précédent devrait tendre vers :

$$R_o' = \frac{k_A}{k_B} \times \frac{b_A}{b_B}$$

si l'on suppose que les paramètres diffusionnels sont les mêmes pour les 2 réactifs en compétition. Ceci explique que R_o décroisse vers R_o'. On peut même penser qu'entre le régime où les deux phénomènes chimiques sont limitatifs des vitesses, et celui où les phénomènes diffusionnels sont pour les deux composés complètement limitatifs de la vitesse, il peut exister un état où le composé le plus réactif qui, dans ce cas, est celui qui diffuse le moins vite, (le cyclooctène) est déjà en régime diffusionnel, alors que le moins réactif a toujours sa vitesse limitée par le phénomène chimique. Dans ces conditions R_o pourrait même atteindre des valeurs inférieures à R_o'.

En ce qui concerne la compétition entre toluène et benzène (sur Ni-W déposés sur alumine) le rapport des réactivités (R_A) varie également. A 320 °C et faible conversion, lors du régime diffusionnel, R_A est égal à 2, 1, valeur voisine de celle signalée par LOZOVOY et Coll[29]; à 390 °C pour de fortes conversions, où l'on sait, de par l'énergie d'activation, que l'on a le régime diffusionnel, cette valeur de R_A tombe vers 1, 3. Cette comparaison n'est valable que dans la mesure où l'hydrogénation du benzène et du toluène ont la même énergie d'activation.

A propos de cette hydrogénation des aromatiques, il faut souligner qu'avec les catalyseurs métalliques de même qu'avec MoS_2, les aromatiques substitués par des radicaux "méthyle" réagissent moins vite que le benzène. Le WS_2 (ou $WS_2 + Ni_3S_2$) donne le résultat inverse, ce qui, dans une relation du type TAFT [44], traduirait le fait que l'introduction de substituants sur le noyau aromatique provoquerait une variation de l'énergie libre de formation du complexe activé de signe contraire à celle que l'on trouve avec les catalyseurs métalliques ou MoS_2.

3 - Hydrodésulfuration et hydrodéazotation -

A propos de l'hydrogénolyse du thiophène, on n'a pas cherché à établir une cinétique formelle avec détermination d'ordres apparents ; le schéma réactionnel est trop complexe, les composés intermédiaires trop nombreux et de réactivités trop proches pour que les ordres apparents par rapport aux réactifs initiaux aient une signification immédiate. Quelques points intéressants peuvent cependant être dégagés des résultats présentés :

- l'hydrogénolyse du thiophène s'opère par un schéma réactionnel complexe où apparaissent successivement le thiophane, le butyl-mercaptan, le dibutyl sulfure ; bien que le principe de moindre changement de structure implique l'existence de l'étape dihydrothiophène, nous n'avons pas cherché à mettre ce composé intermédiaire en évidence.

- lorsque le réactif initial est le thiophène pur, l'hydrogénolyse est moins rapide que lorsqu'on part de thiophane ou de mercaptan (tableau 9) ; par contre, que l'on parte de thiophène ou de butylmercaptan, les vitesses de transformation en H_2S sont les mêmes : la transformation du thiophène en mercaptan ne serait donc pas limitative de l'hydrogénolyse totale.

Il est intéressant de noter également que la présence de cyclooctène dans le mélange réactionnel ralentit la conversion du thiophène (tableau 8) ; le cyclooctène, bien plus adsorbé que le cyclohexène, diminue l'adsorption des composés sulfurés sur le catalyseur et diminue le taux de désulfuration.

Il importe enfin de rappeler que sur catalyseurs acides, l'hydrodésulfuration se réalise par deux voies différentes : l'hydrogénolyse dont on vient de discuter et le craquage direct par catalyse acide ; on a montré (tableau 4), que l'alumine seule dans nos conditions opératoires moyennes craque 20 % du

thiophène et la silice alumine 50 %. Cette activité intrinsèque du support est certes diminuée par l'imprégnation des agents actifs mais elle doit cependant participer à la désulfuration et la déazotation réalisées par les catalyseurs sur alumine et silice alumine. On peut d'ailleurs le voir dans les essais réalisés en présence d'azote basique : le taux de désulfuration sur catalyseurs préparés à partir d'alumine ou de silice alumine, décroît jusqu'à atteindre un palier lorsque croît la teneur en azote basique ; on peut remarquer que le début du palier correspond à la neutralisation complète de la fonction acide du catalyseur (fig. 20 et 21 et tableaux 30 et 31). L'activité désulfurante sur catalyseurs à support silicique , non acides, n'est guère modifiée par l'accroissement de la pression partielle descomposés basiques. Dans ce cas (tableau 29) l'activité désulfurante varie comme l'activité hydrogénante. Il faut enfin noter que le fait de travailler en présence d'azote basique rapproche l'activité désulfurante des divers catalyseurs, quel que soit le support. Pour 1000 mg/Kg d'azote dans la charge, les catalyseurs sur silice alumine ou alumine ont une activité désulfurante se rapprochant de celle des catalyseurs sur silice non acide. Les voies de désulfuration faisant intervenir l'acidité des supports sont évidemment supprimées.

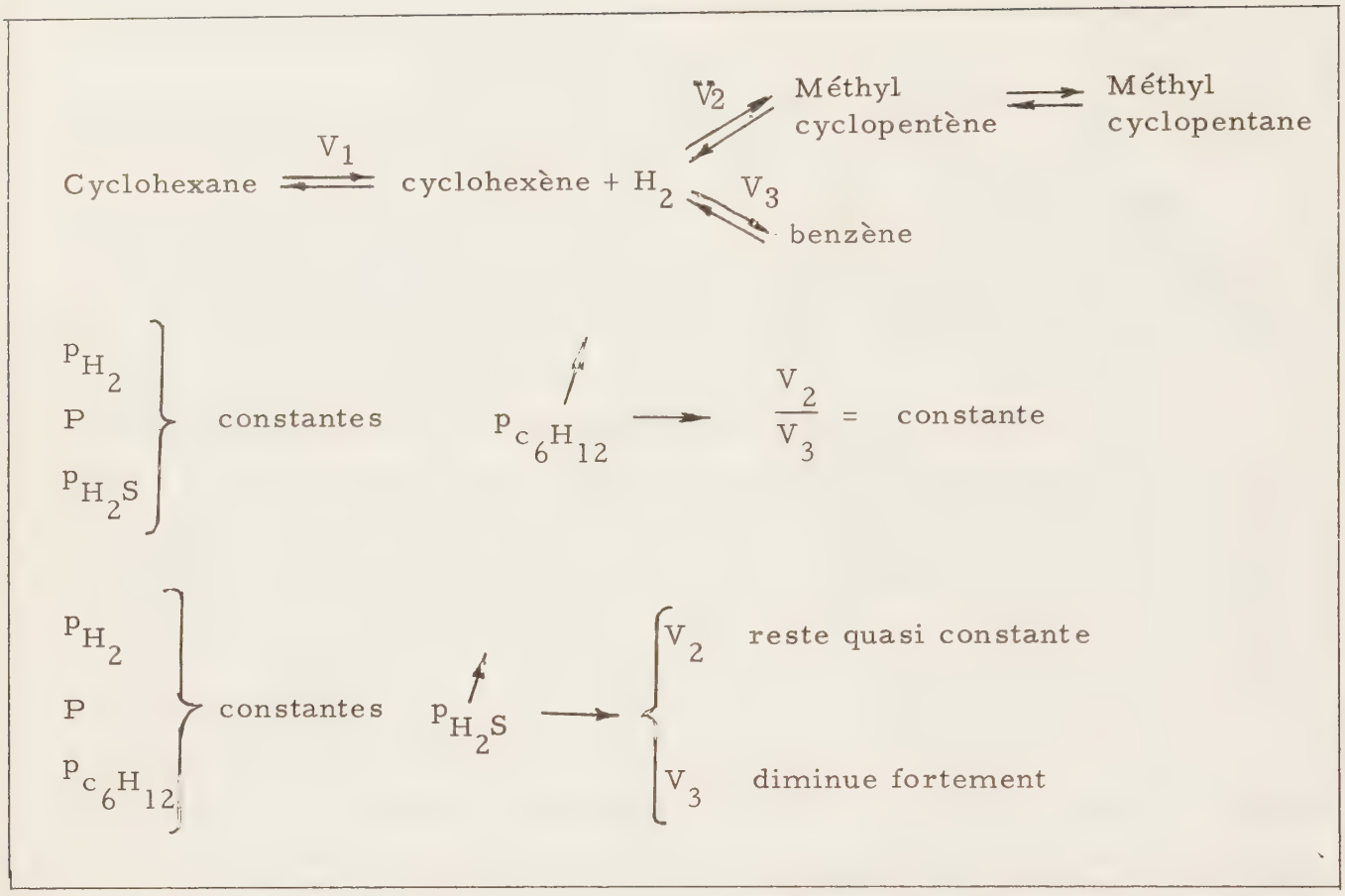
Quant à l'hydrodéazotation, on ne l'a pas étudiée pour elle-même ; on s'est limité à déterminer l'influence de l'azote sur les autres réactions. La présence d'azote basique exerce des effets divers sur les autres réactions ; l'hydroisomérisation sur catalyseurs acides disparaît, et l'hydrodésulfuration décroît parallèlement : ceci traduit l'inhibition de la fonction acide par l'azote basique. En ce qui concerne l'hydrogénation, elle varie différemment et son ralentissement provient de l'inhibition moins accentuée des agents sulfurés par les divers composés azotés de l'effluent réactionnel.

4 - Hydroisomérisation du cyclohexane -

L'étude cinétique de cette réaction a seulement été abordée en vue de contrôler sur catalyseur préparé par imprégnation, les données obtenues sur Mo S_2 et WS_2 massiques, présentées dans la littérature.

Dans les conditions opératoires appliquées, la réaction se déroule suivant un ordre apparent par rapport au cyclohexane voisin de 1 (0,9) ; l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène diminue légèrement la vitesse d'isomérisation : on a donc, par rapport à l'hydrogène, un ordre négatif mais très voisin de zéro.

A pression partielle d'hydrogène constante et à pression totale d'hydrogène constante, le rapport méthyl-cyclopentane / benzène reste constant lorsqu'on fait varier la pression partielle du cyclohexane, ceci suggère que les schémas réactionnels conduisant à chacun de ces produits comportent une étape commune (déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène[45][46]) qui n'est pas limitative des vitesses de réaction ; ceci est confirmé par les essais réalisés en faisant varier la pression partielle d'H_2S : lorsque p_{H_2S} croît la vitesse d'isomérisation ne décroît que très lentement (tableau 28) alors que la vitesse de déshydrogénation en benzène est considérablement ralentie. Sachant que H_2S inhibe la fonction hydrogénante on en déduit à nouveau que la vitesse de déshydrogénation en cyclohexène n'est que très partiellement limitative du phénomène global et que les transformations les plus lentes sont l'isomérisation et la transformation en benzène ; l'énergie d'activation globalement observée pour l'obtention de méthylcyclopentane se rapporte donc à la vitesse d'isomérisation ; ces données sont en accord avec l'interprétation de I.I. LEVITSKII et M.G. GONIKBERG [36] mais le catalyseur utilisé par ces auteurs ne donne pas le même rapport V_1/V_2 que celui utilisé dans cette étude :



5 - Comparaison des catalyseurs -

Cette comparaison n'a été effectuée que pour une seule série de conditions opératoires ($T = 350°C$, $P = 60\ Kg/cm^2$, $VVH = 2$, $H_2/HC = 2$) ; se rapprochant suffisamment des conditions d'hydrotraitement, industriellement appliquées pour que les résultats obtenus soient d'utilisation pratique. Dans ces conditions, l'hydrogénation des oléfines était complète et seule l'hydrogénation des aromatiques a été étudiée pour chiffrer l'activité hydrogénante des catalyseurs comparés ; compte tenu des faibles conversions obtenues en hydrogénation, on peut dire, à partir des études cinétiques préalables que, vis-à-vis de cette réaction, les activités des divers catalyseurs ont été comparées dans un domaine où la réaction chimique était limitative du processus de transformation ; il en est de même pour l'isomérisation sur support silico-aluminique ; par contre, pour la désulfuration et la déazotation, les conversions réalisées sont toujours trop élevées pour que la transformation

chimique soit seule limitative de la vitesse ; les résultats des études cinétiques ont montré que lorsque la teneur en composés organiques sulfurés de l'effluent atteignait les faibles valeurs observées à la sortie du réacteur, les phénomènes diffusionnels intervenaient, rétrécissant la gamme des performances respectives des divers catalyseurs ; la vitesse n'est plus proportionnelle à k_i constante intrinsèque du catalyseur mais à $\sqrt{k_i}$ puisque, pour les catalyseurs d'une famille donnée, les caractéristiques de texture et les conditions opératoires et, par voie de conséquence, les paramètres diffusionnels sont les mêmes.

Rappelons enfin que les taux de désulfuration observés sont légèrement plus faibles que ceux obtenus dans les mêmes conditions avec les mêmes catalyseurs lors des études cinétiques : ceci est dû au fait que pour comparer les performances des catalyseurs, nous n'avons pas attendu qu'ils soient parfaitement en régime, tout au moins en ce qui concerne les activités désulfurante et déazotante.

Pour toutes les familles de catalyseurs caractérisées par un couple de métaux donnés (Co - Mo, Ni - Mo, Co -W, Ni - W) on a un optimum pour les activités hydrogénante, hydrodésulfurante, hydrodéazotante, situé pour un rapport atomique $\frac{\text{métal du groupe VIII}}{\text{métal du groupe VI A}}$ compris entre 0,30 et 0,40 et ceci quel que soit le support.

L'activation du sulfure de molybdène, par le cobalt pour donner un complexe plus actif a été décrite et étudiée par J.T. RICHARDSON [48]. Le cobalt introduit dans un catalyseur d'hydrodésulfuration se trouve sous plusieurs formes, $Co\,Al_2O_4$ inactif, Co_9S_8 peu actif, et sous forme d'un sulfure mixte de cobalt et de molybdène de stoechiométrie non déterminée et qui serait le composé essentiellement actif. En fait, les auteurs précisent que l'agent catalytique serait le MoS_2 promu par des ions Co^{+2} non réductibles. Leurs

conclusions sont déduites de mesures de susceptibilité magnétique montrant qu'on a un optimum d'activité et une discontinuité dans les mesures du moment magnétique pour un rapport atomique Co/Mo actif de 0, 18 ; ce rapport Co/Mo actif tient compte du cobalt lié à l'alumine après calcination du catalyseur à 540 °C (comme nos catalyseurs) et du cobalt présent sous forme de Co/Mo_9S_8. Pratiquement, le rapport Co/Mo actif correspond à un rapport Co/Mo effectif de 0, 3 ; ceci confirme donc les résultats que l'on vient de présenter et compte tenu de la similitude observée entre les diverses familles de catalyseurs, les conclusions de J. T. RICHARDSON[47] peuvent être étendues aux couples Ni-Mo, Co-W et Ni-W.

Au point de vue activité, les catalyseurs se classent comme suit :

- sur alumine	hydrogénation des aromatiques	à l'optimum des couples	Ni-W > Ni-Mo > Co > Mo > Co-W
		sulfures purs	Mo > W ≫ Ni > Co
	hydrodésulfuration	à l'optimum des couples	Co-Mo ≃ Ni-W ≃ Ni Mo ≃ Co W
		sulfures purs	Mo > W > Ni ≫ Co
- sur silice	hydrodésulfuration et hydrogénation des oléfines	à l'optimum des couples	Ni-W > Co-W > Co-Mo > Ni-Mo
		sulfures purs	Mo > Ni > Co

Que le classement soit le même pour l'hydrogénation des aromatiques, des oléfines, pour l'hydrodésulfuration et l'hydrodéazotation est assez normal puisque ces diverses réactions font intervenir la fonction hydrogénante dans une étape limitative ou dans une des étapes limitatives de la vitesse.

Les résultats présentés montrent enfin l'influence du support sur l'activité des agents actifs déposés. Un catalyseur, a base d'un couple donné et en proportions définies, dont le support est l'alumine, hydrogène trois fois plus rapidement les aromatiques qu'un catalyseur dont le support est silice-alumine et douze fois plus rapidement qu'un catalyseur à base de silice. L'effet du support est par contre moins marqué en ce qui concerne l'activité hydrodésulfurante. Pour interpréter le rôle du support qui ne peut être textural puisque les catalyseurs sur les divers supports ont sensiblement la même surface, quelques essais de diffraction X et de RPE ont été entrepris tant sur les précurseurs oxydés que sur les composés sulfurés ; malheureusement, les diffractogrammes X étaient trop complexes et les signaux RPE trop nombreux pour donner lieu à interprétation. Signalons seulement que pour les catalyseurs Ni-W, l'activité hydrogénante semble liée à la tendance qu'a le catalyseur à donner, le tungstate de nickel, qui apparaît sur les diffractogrammes X lorsqu'on calcine les catalyseurs au-dessus de 800 °C. De telles études (diffraction X et RPE) devraient être réalisées sur catalyseurs massiques, c'est-à-dire sans support qui complique les diagrammes et leur interprétation.

Quant au classement des catalyseurs sur le plan de l'activité isomérisante, il faut distinguer les essais réalisés avec le cyclohexène et ceux réalisés avec le cyclohexane.

Avec le cyclohéxène, on a un minimum d'isomérisation avec les catalyseurs qui offrent l'activité hydrogénante la plus élevée ; ceci est conforme aux données de cinétique formelle précédemment décrites où la vitesse

d'isomérisation est proportionnelle à la pression partielle d'oléfine produite par déshydrogénation du cyclohexane.

Lorsqu'on part du cyclohexène, il suffirait que le catalyseur possède la seule activité isomérisante pour obtenir du méthylcyclopentène (tableau 4) ; la fonction hydrogénante ne fait que diminuer la pression partielle en intermédiaire oléfinique et, par conséquent, la vitesse d'isomérisation.

Lorsque l'activité isomérisante est déterminée à partir de cyclohexane, (série sur silice-alumine), l'isomérisation varie très peu avec la composition du catalyseur ; ceci est dû au fait que, dans le schéma réactionnel, l'étape limitative est, dans les conditions opératoires, l'isomérisation de l'oléfine qui ne fait intervenir que l'activité acide apportée par le support et, partiellement, par certains des composés tungstiques ou molybdéniques qui possèdent également une activité isomérisante.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de montrer que les diverses réactions classées dans l'industrie pétrolière sous le terme général d'hydrotraitement ont beaucoup de points communs ; elles font appel au même type de catalyseurs parce que toutes comportent dans leur schéma réactionnel une étape d'hydrogénation (ou de déshydrogénation). Si ces réactions ont de nombreux points communs, les familles de catalyseurs susceptibles de les activer offrent également de grandes analogies : Co et Ni ont un effet promoteur sur Mo et W et le maximum d'activité est toujours obtenu pour le même rapport atomique $\frac{\text{Co ou Ni}}{\text{Mo ou W}}$ égal à 0, 33.

Il importe de souligner par ailleurs que certaines données de ce travail ont fait (ou peuvent faire) l'objet d'applications industrielles ou tout au moins ont permis d'expliquer certaines observations pratiques.

Dans l'hydrodésulfuration des distillats, des essences lourdes en particulier, les charges les plus réfractaires sont généralement celles qui proviennent de traitements thermiques de charges plus lourdes ("visbreaking," "coking" ou craquage thermique). La plupart des auteurs de la littérature technique rendent compte des difficultés de traiter ces charges au fait que le soufre qui s'y trouve est de nature thiophénique ou aromatique. Ces composés sulfurés sont certes plus réfractaires que les sulfures, disulfures ou mercaptans aliphatiques, mais pas assez pour justifier la différence existant dans la sévérité des traitements d'une essence de première distillation d'une part, et,

d'une essence de craquage thermique d'autre part. Les résultats présentés montrent par contre que la haute teneur en oléfines et en composés azotés, de ce type de charge permet d'expliquer pour une part les difficultés que l'on rencontre à les traiter ; oléfines et azote basique ralentissent considérablement la vitesse d'hydrodésulfuration.

Dans l'hydrodésulfuration des essences de "steam-cracking", le problème consiste à réaliser une désulfuration très poussée, une hydrogénation des oléfines complète et ceci en hydrogénant le minimum d'aromatiques en C_6, C_7 et C_8. Ce travail nous a permis de voir que le couple Co-Mo était le plus actif au point de vue désulfuration tout en étant parmi les moins hydrogénants vis-à-vis des aromatiques. On a vu, d'autre part que l'accroisement de la pression partielle d'H_2S diminuait fortement la vitesse d'hydrogénation ; une façon de diminuer les pertes en aromatiques consiste à maintenir aussi élevé qu'il est techniquement et économiquement possible la pression partielle d'H_2S dans les gaz de recyclage.

L'hydrotraitement des kérosènes, des pétroles lampants et des carburants pour réacteurs, est réalisé non seulement pour désulfurer ces produits, mais encore pour hydrogéner au maximum les hydrocarbures aromatiques pour améliorer leurs caractéristiques soit de point de fumée, soit d'indice de luminosité et de pouvoir calorifique au volume. Dans ce cas, ce travail peut permettre encore de guider le choix du catalyseur. Le couple nickel-tungstène, sur alumine, est meilleur dans la mesure où l'on veut limiter le traitement à une simple hydrogénation. Souvent, cependant, la thermodynamique limite le taux de transformation des hydrocarbures aromatiques à la valeur fixée par l'équilibre ; il faut alors déplacer l'équilibre par captation des naphtènes formés en les isomérisant et pour ce faire on choisit un support plus isomérisant que l'alumine[48]. Cet artifice est possible si la teneur en azote de la

charge est inférieure, à 50 mg/kg mais au-dessus de cette valeur, il est inutile, ainsi que l'ont montré les résultats relatifs à l'inhibition par l'azote, d'utiliser un support acide qui sera immédiatement inhibé et ne travaillera plus que par l'intermédiaire de sa fonction hydrogénante dont il faudra alors s'efforcer d'accroître l'activité de manière à travailler à plus basse température, ce qui permettra également de déplacer favorablement l'équilibre thermodynamique.

Ces exemples pratiques montrent donc qu'une étude fondamentale, réalisée avec des composés purs, correctement choisis sur des catalyseurs systématiquement étudiés, peut conduire à des résultats directement exploitables à l'échelle industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

1 . Herbert KAY
Pétroleum Refiner, 35 N° 9 Sept. 1956 - p. 306

2 . James T. BRADBURG, W.M. KEELY et Robert F. VANCE
Indust. Eng. Chem. 52 N° 9 Sept. 1960 - p. 803

3 . G. de HANAU
Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole N° 158, 31 Mars 1963 - p. 177

4 . O. WEISSER
International Chem. Eng. 3, N° 3 July 1963 - p. 388

5 . Harold BEUTHER, R.A. FLINN et J.B. McKINLEY
Ind. & Eng. Chem. 51, N°11, Nov. 1959 - p. 1349

6 . M.B. BREWER & T.H. CHEAVENS
Hydrocarbon Processing, 45, N° 4 - April 1966 - p. 203

7 . Robert M. COLE et D.D. DAVIDSON
Ind. & Eng. Chem. 41, N° 12, Déc. 1949, p. 2711

8 . J. DOELMAN et J.C. VLUNGTER
Vth World Petroleum Congress 1959 Section III - Paper 12 PD7 p. 247

9 . R.M. CASAGRANDE, W.K. HEERBOTT, A.F. SARTOR, et R.P. TRAINER
Ind. & Eng. Chem. 47, N° 4, April 1955 - p. 744

10 . CHEMISTRY OF ORGANIC SULFUR COMPOUNDS IN PETROLEUM AND PETROLEUM PRODUCTS - GENERAL EDITOR PROF. R.D. OBOLENTSEV
Izdatel Stvo - Akademii Nauk SSSR Moskva 1959

11 . CATALYSIS
5 edited by Paul H. EMMETT, Reinhold Publishing Corporation New-York

12 . De VAN ZOONEN et C. Th. DOUWES
Journal of The Institute of Petroleum Vol. 49 N° 480 dec. 1963 - p. 383

13 . A.S. NEKRASOV et V.N. KARICEVA
Tr. Inst. NEFT, AN SSSR, 1955 t. 6 p. 89-99

14 . E.F. SCHWARZENBEK, C.E. SLYNGSTAD et J.A. KNAUS
Proceedings 3rd World petroleum congress - Section IV p. 274

15 . D.H. STEVENSON et G.A. MILLS
Petroleum Refiner, August 1955 Vol. 34 N° 8 p. 117

16 . D. SANDULESCU
International Chemical Engineering Vol. 3 N° 3 - July 1963 p. 445

17 . Ja R. KOCOBAZUILI et S.A. GOLOSOV
Khim. i. Tekhnol. Topliv. L. MASEL, 1960, N° 1, p. 8-12

18 . C.M. CAWLEY & C.C. HALL
Journal of the Society of Chemical Industry Augst 1943 - p. 116

19 . B. MALDAUSKIJ et N. PROKOPCUK
Zurnl. Pr KL. KHIMII, 1931, N° 5 p. 620 - 627

20 . C.G. BERTIL HAMMAR
Proceedings 3 rd World Petroleum Congress 1951 - Section IV p. 295

21 . B.L. MOLDAUSKIJ et Z.I. KUMARI
Zurnal obsc. Khim. 1934, T. IV, Cyp. 3 - p. 298-305

22 . H. HOOG
J. Ind. Petrol. Dec. 1950 36, p. 738-751

23 . TADAO OHTSUKA, SHIN'ICHI SHIMIZU, TAKOO NAGATA, NAOHISA NAKAMURA et TADAO SHIBA
Bulletin of the Japan Petroleum Institute 2, 1960 - p. 13

24 . F.A. FEIZKHANOV, G.M. PANCHENKOV et I.M. KOLESNIKOV
Neft i. Gaz 1964, N° 9 - p. 69-71

25 . H. BEUTHER and B.K. SCHMID
Proceedings VI World Petroleum Congress, 1963, Section III
Paper 20, P.D. 7, U.S.A.

26 . DONALD L. BAEDER and Charles W. SEIGMUND
The Oil and Gas Journal Feb. 21, 1955, p. 122

27 . ALLEN C. PAULS
Thesis Ph. D. Purdue University, 1958

28 . R.H. PRICE and. D.B. SCHIEWETZ,
Ind. & Eng. Chem. 49, N°5 May 1957 - p. 807

29 . A.V. LOZOVOJ and. S.A. SENJAVIN
Sbornick Statee Obschei Khim, 2, 1035 - 1953

30 . B.K. KLIMOV et I.F. BOGDANOV
Tradu. Inst. Gor. Iskop - AN SSSR 3, p. 140 - 1954

31 . D.F. SMITH, D. BROWN, A.F. DWORKIN, D.J. SASMOR,
et E.R. Van ARTSDALEN
J. AM. Chem. Soc. 78, 1533 - 1956

32 . V. HAENSEL, G.R. DONALDSON and F.J. RIEDL
Proceedings of the Third International Congress on Catalysis
Amsterdam 1964

33 . Kh. M. MINACHEV and G.V. ISAGULYANTS
Proceedings of the Third International Congress on Catalysis
Amsterdam 1964

34 . G.N. MASLYANSKII
J. Gen. Chem. 13, 540 - 1943

35 . M.G. GONIKBERG, I.I. LEVITSKII and B.A. KAZANSKII,
Invest. Akad Nank SSSR Otdl, Khim Nank, 996 - 1959

36 . I.I. LEVITSKII and M.G. GONIKBERG
Invest. Akad, Nank SSSR Otdel. Khim Nank, 996 - 1960

37 . M.G. GONIKBERG et I.I. LEVITSKII
Otdl. Khim; Nank N°7 - 1170 - 1177, July 1960

38 . A.A. RYBNIKOVA, I.N. TIC - SKOVORCOVA, et E°NORDOV
Neftikhimija, 1961, N°1, 100-104

39 . L.N. OSIPOV, et D.L. GOLDSTEJN
Khim i tekhnol. topl. -i-masel, 1959, N°8, 22-25

40 . NITROGEN COMPOUNDS
Symposium Sporisored by the Division of Petroleum Chemistry of
the American Chemi cal Society Sept. 8-13, 1957, New-York N.Y.

41 . R.T. MOORE
Analytical Chemistry 23, N° 11 - Nov. 1951, p. 1639

42 . R.A. FLINN, O.A. LARSON et H. BEUTHER
Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, 42, N° 9, Sept 1963 p. 129

43. C.N. SATTERFIELD et T.K. SHERWOOD
The role of diffusion in Catalysis, Addison-Wesley Publishing Co 1963

44. M. KRAUS
Advances in Catalysis, XVII, (à paraître)

45. K.K. KEARBY
Catalysis, III, Reinhold Publishing Corporation 1955

46. C. CLEMENT, M. DERRIEN et R. MONTARNAL
Comptes rendus Acad. Sc. Paris T. 258, p. 919-922 (20 Janvier 1964) Groupe VIII

47. James T. RICHARDSON
Ind. & Eng. Chem. Fundamentals, 3, N° 2, May 1964, p. 154-158

48. A.C. HADDAD, M. DERRIEN et J.F. LEPAGE
7ème Congrès Mondial du Pétrole, 1959

A N N E X E S

ANNEXE - 1

METHODES D'ANALYSES

A - DOSAGES CHIMIQUES

- Dosage des Composés Hydrocarbonés

La méthode utilisée est l'analyse chromatographique en phase vapeur; l'appareil utilisé est un "AEROGRAPH 350 " et la phase stationnaire est de la carbowax déposée sur brique réfractaire (60-80 mailles). Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- température : 67 °C
- longueur de la colonne : 3 m
- gaz porteur : hélium
- débit de gaz porteur : 2 l/h

Le dosage se fait en utilisant un standard interne : l'éthylcyclohexane. Les hydrocarbures ainsi dosés sont : le méthylcyclopentane, le méthylcyclohexane, le cyclohexène, le benzène, le toluène et le cyclooctène. La figure (i) représente un chromatogramme type.

- Dosage des Oléfines

La charge contient du cyclohexène qui se transforme en cyclohexane, méthylcyclopentane ou le méthylcyclopentène; le dosage de la totalité des oléfines présentes dans l'effluent du réacteur se fait par addition de brome à la double liaison : méthode normalisée (NF M07-017 59)[1].

- Dosage du Soufre

Le dosage du soufre se fait par combustion directe dans un appareil "MARTIN FLORET"; le mode opératoire, le contrôle de la combustion, le calcul de l'expression des résultats sont les mêmes que pour le dosage du soufre à la lampe (méthode NF NF M07-031/64)[1]. Le dosage de l'ion sulfaté est fait par la ti trimétrie directe.

L'échantillon liquide est préalablement soumis à un barbotage d'azote qui permet l'élimination complète de l'hydrogène sulfuré dissous.

Il faut remarquer que la détermination de la teneur résiduelle en soufre d'un échantillon provenant d'un hydrotraitement comportant simultanément une hydrodésulfuration et une hydrodéazotation, présente une difficulté spéciale. L'ammoniac fourni se combine partiellement à l'H_2S obtenu pour donner des sulfures et polysulfures d'ammonium en suspension qui viennent fausser les résultats des dosages; dans ces conditions un lavage de l'échantillon par une solution acqueuse de soude permet d'extraire ces sulfures et d'obtenir malgré tout une précision suffisante dans le dosage du soufre.

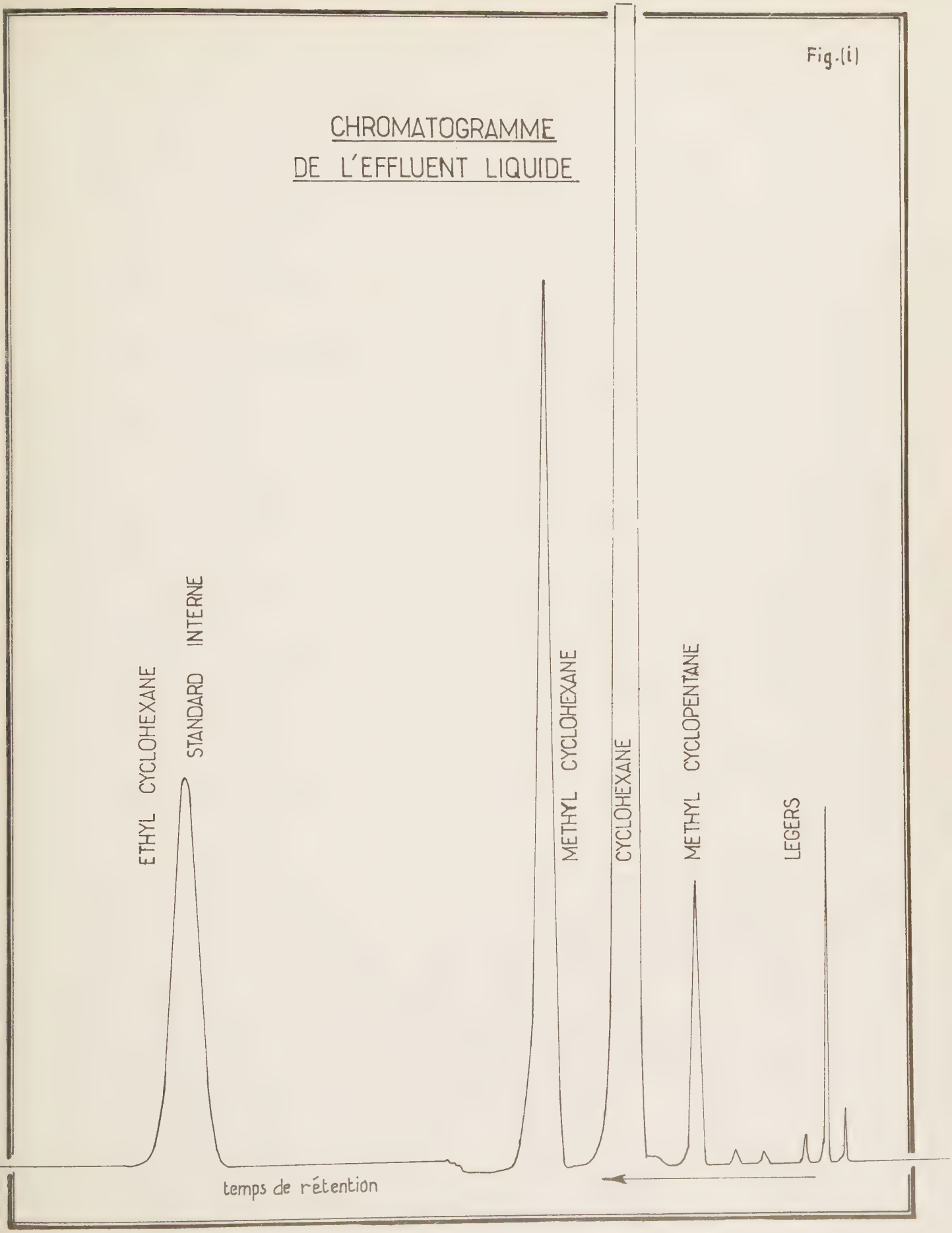
- Dosage du Carbone Dans Les Catalyseurs Usagés

L'appareil utilisé est une rampe classique d'analyse élémentaire "HERMANN MORITS" modèle EH-64.

Le catalyseur finement broyé, séché est pesé dans une nacelle de platine. La prise d'essai est fonction de la teneur présumée en carbone. L'échantillon est brûlé dans un courant d'oxygène "U". Les gaz de combustion formés traversent une couche d'oxyde de cobalt chauffé à 65O °C pour parfaire la combustion, puis un garnissage d'ar-

Fig.(i)

CHROMATOGRAMME DE L'EFFLUENT LIQUIDE



gent métallique afin de retenir les composés oxygénés du soufre et les halogènes. L'eau et le gaz carbonique formés sont adsorbés respectivement sur de l'anhydrone et sur de l'ascarite. Ces adsorbeurs sont pesés avant et après la combustion et le pourcentage de carbone est calculé à partir du CO_2 adsorbé.

- Dosage du Soufre dans les Catalyseurs Usagés

La méthode consiste à réaliser la combustion du produit dans un "Four à induction" (NF M07-025 Déc. 1961)[1].

Le catalyseur est finement broyé et séché. La prise d'échantillon est déterminée en fonction de la teneur présumée en soufre.

La calcination est réalisée aux environs de 1500 °C dans un courant d'oxygène. Les gaz SO_2/SO_3 dégagés sont adsorbés dans une solution oxydante de perhydrol à 10 % et l'acide sulfurique formé est dosé par le perchlorate de baryum en présence de thoron comme indicateur.

- Dosage d'Azote Basique dans les Distillats de Pétrole par Titration à l'Indicateur Coloré.

L'échantillon est dissous dans l'acide acétique glacial suivant la quantité d'échantillons utilisée pour la détermination de l'azote. Cette solution est titrée, avec l'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial 0,02 N. La solution de cristal violet, également en solution dans l'acide acétique (0,1 g/100 cc.) est utilisée comme indicateur. Cette méthode est valable en milieu anhydre et l'acide acétique utilisé ne doit pas contenir plus de 0,1 % d'eau. Elle est applicable de 0,3 à 1000 ppm d'azote (U.O.P. méthode 312(59).[3]

- Azote Total par la Méthode Classique Kjeldahl

On utilise la méthode Kjeldahl après avoir, au préalable chassé l'ammoniac présent dans l'échantillon liquide par barbottage d'azote. Après dilution dans l'iso-octane l'échantillon est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 95 %.

L'extrait sulfuré est repris à chaud en présence d'un catalyseur jusqu'à minéralisation totale du produit.

L azote ammoniacal est ensuite libéré par entraînement à la vapeur d'eau et finalement dosé par colorimétrie du bleu d'indophénol.

B - MESURES TEXTURALES ET MECANIQUES

- Mesure de Surface

La mesure des surfaces se fait par sorptométrie et l'interprétation des résultats par application de la méthode B.E.T. (BARETT, EMMETT et TAYLOR). Deux types d'appareils ont été utilisés, l'un fonctionnant à pression atmosphérique avec des mélanges variables d'azote dans l'hélium, l'autre à pression variable mais avec un mélange constant à 10 % d'azote dans l'hélium. On s'est limité dans les deux cas à ne tracer que la partie de l'isotherme correspondant à la monocouche adsorbée.[4][5]

- Détermination de la Répartition Poreuse (Diamètre des pores entre 15 μ et 75 A°)

L'appareillage utilisé est basé sur le principe préconisé par DRAKE[6] et autres auteurs.

On mesure le volume du mercure introduit à chaque pression dans le solide (support ou catalyseur). Comme chaque pression correspond à un diamètre de pore, on obtient la courbe de répartition poreuse (voir fig. 2).

L'appareil utilisé a été réalisé à l'I.F.P. Il comporte une cellule de mesure, une pompe hydraulique permettant de monter à 2 000 kg/cm^2. La pression appliquée est lue sur une batterie de manomètres et le volume de mercure introduit dans les pores pour une pression appliquée est déterminé par dilatométrie.

- Mesure de Densité Structurale

La densité structurale est mesurée dans un appareil "Picnomètre BECKMANN modèle 930". Il est basé sur la loi de BOYLE/MARIOTTE et consiste en deux cylindres, comportant chacun un piston coulissant, réunis par un manomètre différentiel. Dans un cylindre est placé l'échantillon. On mesure le déplacement des pistons qui est directement proportionnel au volume réel occupé par l'échantillon. La connaissance de ce volume réel permet de déterminer la densité structurale.

- Détermination de la Densité de Grain

Cette mesure revient à déterminer le volume occupé par les grains de l'échantillon en utilisant la picnométrie au mercure.

- Mesure de la Résistance a L'Ecrasement Grain par Grain

Il est réalisé avec un appareil dynamométrique. La détermination se fait sur 20 grains et on donne le poids maximum, minimum et la moyenne obtenue.

- Attrition au Tube Tournant

On met 25 g du catalyseur, initialement tamisé pour enlever les fines, dans un tube métallique, de dimensions données, qu'on fait tourner autour d'un axe situé dans un plan perpendiculaire à la génératrice, pendant une heure à 25 tours minute. On tamise et on exprime la valeur d'attrition en % poids perdus. Sont considérées comme fines les particules passant à travers une maille égale aux 2/3 de la maille du tamis initial.

C - ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

- Dosage des Agents Actifs

Après préparation, la teneur en agents actifs sur les divers catalyseurs est contrôlée par fluorescence X sur un appareil du type : Fluorescence 'X' PHILIPS ; générateur PW - 1010, 1 kw avec goniomètre PW - 1540.

- Etude des Structures Cristallines

Quelques essais de diffraction X ont été réalisés sur certains catalyseurs neufs ou usagés dans un appareil du type : Diffraction 'X' PHILIPS ; générateur PW - 1010, 1 kw ; sur caméra DEBYE SCHERRER de diamètre de 114 mm.

- Etudes de Résonance Paramagnétique Electronique

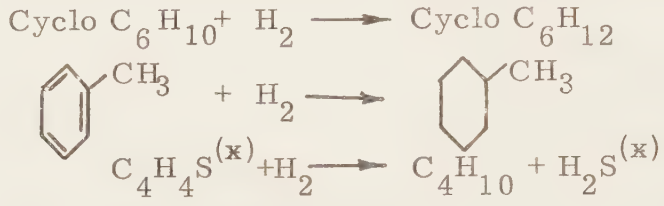
Quelques essais d'orientation ont été réalisés sur certains catalyseurs réduits ou sulfurés; l'appareil utilisé était un spectromètre VARIAN V 4501, travaillant dans la gamme des 3 cm 9500 Mc/s., la fréquence de modulation du champ magnétique est de 100 KG/s. Les échantillons neufs étaient d'abord broyés, puis traités à l'hydrogène à 350 °C, dans les porte-échantillons en silice utilisés pour l'analyse RPE; les échantillons usés sulfurés étaient simplement séchés dans le porte-échantillons en silice après broyage préalable.

Les essais de fluorescence et de diffraction X ont été réalisés dans les laboratoires du département de physique analytique de l'I.F.P.; les essais de RPE dans les laboratoires de recherche de l'I.F.P. en Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

ANNEXE II

A - CALCULS A PARTIR DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

(en présence du normal heptane comme diluant)

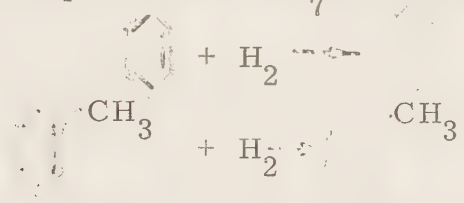


N°	Temp. °C	Pression kg/cm²	Cyclohexane	Méthylcyclohexane (% mol.)
1	300	15	99,98	96,77
2	325	15	99,96	85,55
3	350	15	99,87	60,97
4	375	15	99,77	30,22
5	400	15	99,43	10,30
6	300	30	99,99	99,50
7	325	30	99,98	97,02
8	350	30	99,93	87,77
9	375	30	99,83	67,25
10	400	30	99,75	39,25
11	300	45	99,99	99,82
12	325	45	99,98	98,90
13	350	45	99,96	94,67
14	375	45	99,88	82,44
15	400	45	99,79	60,44
16	300	60	99,99	99,92
17	325	60	99,99	99,47
18	350	60	99,97	97,37
19	375	60	99,91	89,87
20	400	60	99,83	73,12
21	300	75	99,99	99,94
22	325	75	99,99	99,70
23	350	75	99,97	98,42
24	375	75	99,94	93,45
25	400	75	99,85	80,70

(x) Le thiophène est quasi totalement hydrogénolysé[10] dans la fourchette des conditions appliquées, c'est pourquoi nous n'avons pas trouvé utile de présenter les résultats dans ce tableau.

B - CALCULS A PARTIR DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

(en présence du nC_7 comme diluant)



$$C_4H_4S + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

N°	Temp. °C	Pression kg/cm²	Hyd. Tol. %	Hyd. Benz. %
1	300	15	98,88	99,75
2	325	15	94,01	97,43
3	350	15	74,75	86,65
4	375	15	39,61	57,76
5	400	15	13,75	24,38
6	300	30	99,96	99,68
7	325	30	99,60	98,95
8	350	30	97,79	95,11
9	375	30	89,86	80,62
10	400	30	67,40	50,53
11	300	45	99,76	99,98
12	325	45	99,51	99,86
13	350	45	98,14	99,22
14	375	45	92,27	96,22
15	400	45	74,20	91,46
16	300	60	99,79	99,99
17	325	60	99,67	99,94
18	350	60	99,02	99,62
19	375	60	96,08	98,06
20	400	60	85,53	92,26
21	300	75	99,80	99,99
22	325	75	99,73	99,96
23	350	75	99,36	99,79
24	375	75	97,62	98,86
25	400	75	90,93	95,28

C-CALCULS DES CONCENTRATIONS A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE POUR DIFFERENTES REACTIONS

$$C_6H_{10} + H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

$$C_4H_4S + 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

CHARGE :

Toluène = 4,35 mole
Cyclohexène = 1,22 mole
Cyclohexane = 5,95 mole
Thiophène = 0,06 mole
H_2 = 21,5 mole

N°	Temp.°C	Pression kg/cm²	Cyclohexane	Méthylcyclopentane (% mol)
1				43,93
2	325	15	99,95	49,65
3	350	15	99,93	86,5
4	375	15	99,81	87,86
5	400	15	99,62	88,89
6	300	30	98,20	60,2
7	325	30	98,10	58,01
8	350	30	99,94	87,31
9	375	30	99,89	88,56
10	400	30	99,80	89,56
11	300	45	99,99	85,03
12	325	45	99,98	86,75
13	350	45	99,96	88,13
14	375	45	99,93	89,26
15	400	45	99,87	90,23
16	300	60	99,99	86,02
17	325	60	99,98	87,58
18	350	60	99,97	88,84
19	375	60	99,95	89,95
20	400	60	99,90	90,79
21	300	75	99,99	86,88
22	325	75	99,99	88,29
23	350	75	99,98	89,56
24	375	75	99,96	90,56
25	400	75	99,98	91,36

BIBLIOGRAPHIE

(Annexes 1 et 2)

1 . NORMES FRANCAISES
Méthodes d'essai des produits pétroliers
Bureau de normalisation du Pétrole
16, av. Kléber - Paris XVI ème

2 . James S. FRITZ and M. Q. FREELAND
Iowa state collège, Amer, Iowa. Analytical Chemistry p. 1593

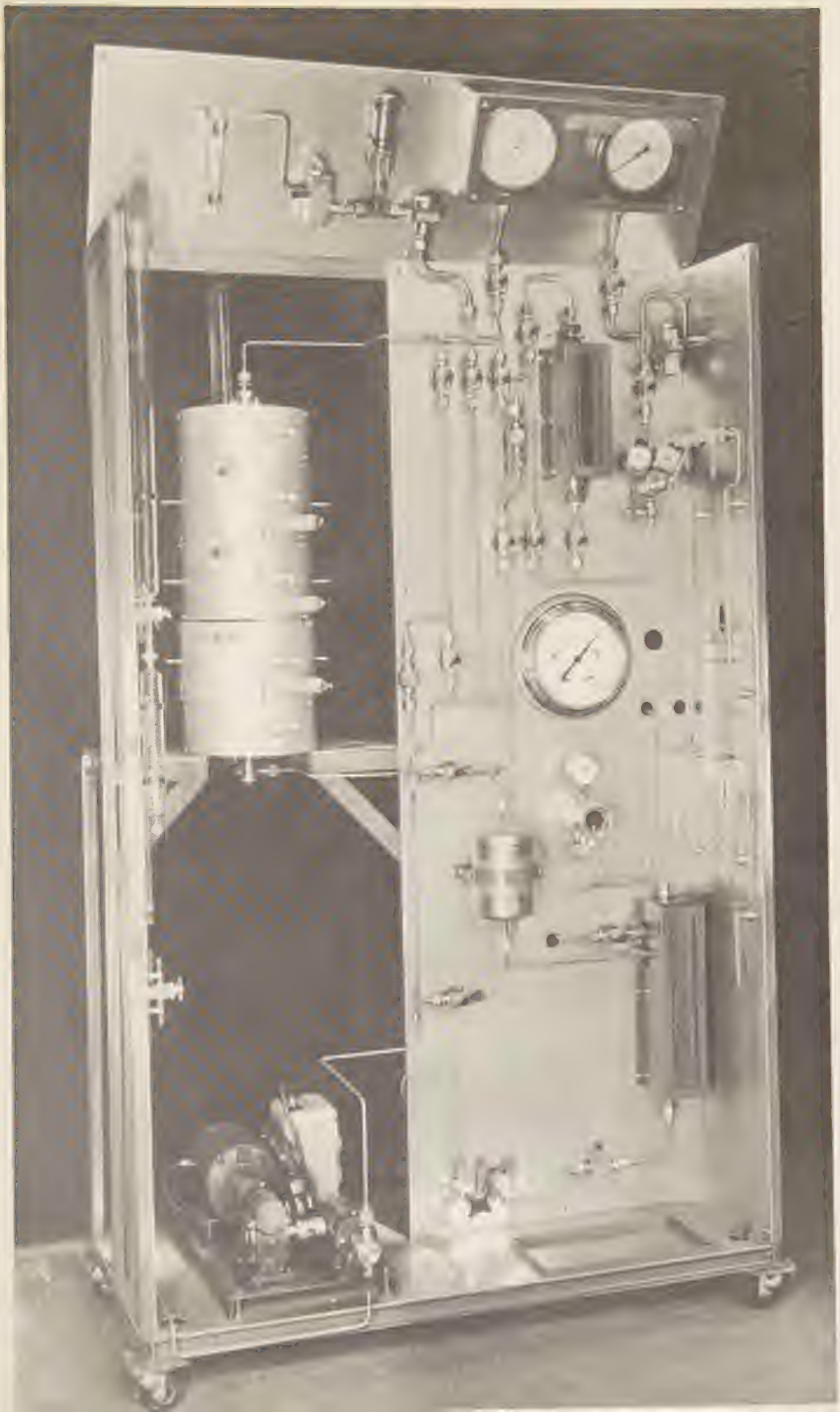
3 . UNION OIL PRODUCTS
Laboratory test méthods for Pétroleum and its products
Universal oil products Co. Des plaines illinoi U.S.A.

4 . C. CLEMENT
Revue I.F.P. Vol. XII N°11, nov. 1962 p.

5 . C. CLEMENT
Revue I.F.P. Vol. XIII N°3, mars 1963 p.

6 . DRAKE et RITTER
Ind. & Eng. Chem. Anal. Ed. Vol 77 1945 p. 787

7 . CHEMISTRY OF ORGANIC SULFUR COMPOUNDS IN PETROLEUM AND PETROLEUM PRODUCTS - GENERAL EDITOR PROF. R.D. OBOLENTSEV
Izatel Stvo - Akademii Nauk SSSR Moskva 1959 - p. 228



- ERRATA -

P. 3 - Dernière ligne, lire "ainsi que de la coupe essence" au lieu de "ainsi que la coupe essence".

P. 5 - Lire "déposés" au lieu de "déposées" à la 4ème ligne.

P. 17 - Dans les conditions, lire "400 l. d'H_2/litre de charge, l'hydrogène étant mesuré ..." au lieu de "400 l. d'H_2/litre de charge mesurés".

P. 24 - Tableau 4, colonne "Désulfuration %", lire 21 au lieu de 21,05.

P. 25 - Ligne 6, lire "jusque" au lieu de "puisque".

P. 32 - Dans l'équation générale, lire "r = réactif" au lieu de "R = Réactif non aromatique".

P. 39 - Tableau 6, dans "Composition de la charge", lire :

- "0,56 mole/100 moles de la charge ou 1900 mg/kg" au lieu de "0,56 mole/100 moles de la charge".

- dans "Soufre converti en H_2S" rajouter "mg/kg".

P. 59 - Tableau 15, lire "280" au lieu de 250 pour le N° 3
"300" au lieu de 350 pour le N° 4.

P. 67 - Tableau 17, dans "Charge", lire 820 mg/kg du soufre au lieu de 850 " " .

P. 111 - 3ème paragraphe, lire "Tableau 14" au lieu de "Tableau 9" et "thiophane" au lieu de "thiophène" (les deux fois).

-ooOoo-

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

DETERMINATION DE LA SURFACE DES METAUX DEPOSES

Vu et approuvé :
Paris, le 3 mai 1968
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE